

SÉRIE A, N° 2265

N° D'ORDRE :

3136

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

FRANÇOIS LAPORTE

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE DE L'IMMERSION D'UN SOLIDE PULVÉRULENT DANS UN LIQUIDE PUR. CONSTRUCTION D'UN MICROCALORIMÈTRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 24 Mai 1949 devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS.... *Président.*

J. J. TRILLAT .. } *Examineurs.*

A. ANDANT..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1949

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **LAPORTE.**

Prénom : **François.**

Date de la soutenance : 24 mai 1949.

Numéro d'ordre : Série A, 2265. N° 3136.

LAPORTE (François). — Etude expérimentale et théorique de l'immersion d'un solide pulvérulent dans un liquide pur. Construction d'un microcalorimètre. — Paris, Masson, 1949. In-8°, 76 p., 3 enregistrements, 7 graphiques, 5 fig. et 2 pl.

Thèse Sc. Phys. Paris, 1949. Série A, 2265, N° 3136.

LAPORTE (François). — Etude expérimentale et théorique de l'immersion d'un solide pulvérulent dans un liquide pur. Construction d'un microcalorimètre. — Paris, Masson, 1949. In-8°, 76 p., 3 enregistrements, 7 graphiques, 5 fig. et 2 pl.

Thèse Sc. Phys. Paris, 1949. Série A, 2265, N° 3136.

LAPORTE (François). — Etude expérimentale et théorique de l'immersion d'un solide pulvérulent dans un liquide pur. Construction d'un microcalorimètre. — Paris, Masson, 1949. In-8°, 76 p., 3 enregistrements, 7 graphiques, 5 fig. et 2 pl.

Thèse Sc. Phys. Paris, 1949. Série A, 2265, N° 3136.

LAPORTE (François). — Etude expérimentale et théorique de l'immersion d'un solide pulvérulent dans un liquide pur. Construction d'un microcalorimètre. — Paris, Masson, 1949. In-8°, 76 p., 3 enregistrements, 7 graphiques, 5 fig. et 2 pl.

Thèse Sc. Phys. Paris, 1949. Série A, 2265, N° 3136.

SÉRIE A, N° 2265

N° D'ORDRE :

3136

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

FRANÇOIS LAPORTE

1^{re} THÈSE. — ETUDE EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE DE L'IMMER-
SION D'UN SOLIDE PULVÉREUX DANS UN
LIQUIDE PUR. CONSTRUCTION D'UN MICROCALORI-
MÈTRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 24 Mai 1949 devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS.... *Président.*

J. J. TRILLAT .. }
A. ANDANT..... } *Examineurs*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1949

Doyen M. A. CHATELET

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM ..	T Botanique.	CHAUDRON.....	T Chimie appliquée.
G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	WYART.....	T Minéralogie.
A. DENJOY	T Théorie des fonctions, et Topologie.	TEISSIER.....	T Zoologie.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et Géologie dynamique.	MANGENOT.....	T Biologie végétale.
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique.	P. AUGER.....	T Physique quantique et relativité.
Robert LÉVY.....	T Physiologie comparée.	MONNIER	Physiologie générale.
Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.	PIVETEAU.....	T Géologie.
Ch. JACOB	T Géologie.	ROCARD.....	T Physique.
P. PASCAL.....	T Chimie générale.	H. CARTAN.....	Calcul différentiel.
M. FRÉCHET.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	SCHAEFFER.....	T Physiologie des fonctions.
Mme RAMART-LUCAS.	T Chimie organique.	LAFFITTE.....	Chimie (P. C. B.).
FOCH	T Mécanique physique et expérimentale.	FAVART.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
PAUTHENIER.....	T Electrotechnique générale.	GOULOMB	T Physique du Globe.
DE BROGLIE.....	T Théories physiques.	M ^{lle} COUSIN	T Biologie animale (P.C.B.).
JOB	T Chimie générale.	A. CHRÉTIEN.....	Chimie (P.C.B.).
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.	P. DRACH	Zoologie.
COMBES.....	T Physiologie végétale.	KASTLER	Physique.
GARNIER.....	T Géométrie supérieure.	CHATELET	T Arithmétique et théorie des nombres.
PÈRES.....	T Mécanique rationnelle.	EPHRUSSI.....	T Génétique.
HACKSPILL.....	T Chimie minérale.	WURMSER.....	T Biologie physico-chimique.
LAUGIER	T Physiologie générale.	BAUER.....	T Chimie-physique.
TOUSSAINT.....	T Technique aéronautique.	RIVIÈRE.....	Géologie (P. C. B.).
M. CURIE.....	T Physique (P. C. B.).	GAUTHERET.....	Biologie Végétale (P.C.B.).
G. RIBAUD	T Hautes températures.	LUCAS	Physique.
CHAZY.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	MAX MORAND.....	Physique.
CROZE	T Physique théorique et Physique céleste.	ARNULF.....	Optique appliquée.
DUPONT.....	T Théories chimiques.	A. THOMAS.....	Evolution des êtres organisés.
VALIRON	T Calcul différentiel et calcul intégral.	SOLEILLET.....	Physique.
BARRABÉ	T Géologie structurale et géologie appliquée.	FORTIER.....	Mécanique expérimentale des fluides.
VAVON.....	T Analyse et mesures chimiques.	DANJON.....	T Astronomie.
G. DARMOIS	T Mathématiques générales.	FROMAGEOT.....	Chimie Biologique.
Jacques BOURCART.	Géographie physique et Géologie dynamique.	LAPORTE.....	Physique générale et Radioactivité.
AUBEL	T Chimie biologique.	JANET.....	Mathématiques générales.
M ^{me} JOLIO-CURIE.	T Physique générale et Radio-activité.	PEIT.....	T Biologie maritime.
PIANTEFOL.....	T Botanique.	QUENEY.....	T Météorologie et dynamique atmosphérique.
CABANNES.....	T Recherches physiques.	GALLIEN.....	Biologie animale (P.C.B.).
GRASSÉ.....	T Évolution des êtres organisés.	EICHORN.....	Biologie végétale (P.C.B.).
PRÉVOST.....	T Chimie organique.	DE CUGNAC.....	Biologie végétale (P.C.B.).
BOULIGAND.....	T Application de l'analyse à la géométrie.	Physique (P.C.B.).	Chimie-Physique.
		M ^{lle} CAUCHOIS	Physique du Globe.
		THELLIER.....	Electrochimie.
		AUDUBERT.....	Génétique.
		L'HÉRITIER.....	Mécanique des fluides.
		PONCIN.....	T Mécanique appliquée.
		THIRY.....	Mathématiques générales.
		DUBREIL.....	Chimie (P. C. B.).
		QUELET.....	

Secrétaire..... R. UNIV. CH. MONIER

BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MONSIEUR HENRI CORVAZIER

Hommage respectueux.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE DE L'IMMERSION D'UN SOLIDE PULVÉRULENT DANS UN LIQUIDE PUR. CONSTRUCTION D'UN MICROCALORIMÈTRE

Par FRANÇOIS LAPORTE

SOMMAIRE. — Ce travail comprend trois parties :

I. *Partie historique.* — Revue bibliographique des chercheurs qui ont étudié l'« effet Pouillet » et des nombreuses tentatives d'explication du phénomène.

II. *Partie expérimentale.* — Description du microcalorimètre construit. Conditions auxquelles il doit satisfaire. Choix des éléments du montage. Un calcul détermine les grandeurs qui, à partir de l'enregistrement photographique des déplacements, en fonction du temps, du spot du galvanomètre placé dans le circuit du thermocouple, permettent de connaître la variation d'enthalpie d'immersion. Des contrôles préliminaires assurent de la correction des mesures. Le microcalorimètre a une sensibilité de $1,3 \cdot 10^{-5}$ °C., il est fidèle, la précision des mesures est supérieure à 4 o/o.

Des mesures de variation d'enthalpie d'immersion dans l'eau pure ont été faites avec différentes poudres : graphite, oxyde de zinc calciné, flint lourd, oxyde de titane. Il existe un grand écart entre les mesures faites avec des échantillons solides non dégazés et dégazés. Une étude de l'« état de surface » d'un échantillon de TiO_2 anatase après différents traitements de dégazage a été faite. La mesure de l'aire spécifique a permis d'exprimer les résultats en ergs par centimètre carré.

III. *Partie théorique.* — La rapide décroissance de la variation d'enthalpie d'immersion ΔH dans l'eau d'un échantillon de TiO_2 recouvert de quantités variables de molécules d'eau ne peut être expliqué par la théorie admise actuellement.

Un schéma qualitatif de l'immersion est proposé et une expression quantitative de ΔH en harmonie avec tous les faits expérimentaux. Contrairement à ce qui est admis, lors de l'immersion :

- 1° La formation de l'interface solide-liquide libère de l'énergie.
- 2° La disparition de la surface solide ne libère pas toute l'énergie totale de surface solide.
- 3° L'énergie d'interface solide-liquide I est une fonction de f , fraction de la surface solide unité recouverte de molécules adsorbées.

En conséquence, cette conception de la formation de l'interface solide-liquide permet d'expliquer la grande dispersion des mesures d'angle de contact, de comprendre la tendance à l'aggrégation des solides pulvérulents, de compléter nos connaissances sur le dégazage des surfaces solides. La méthode microcalorimétrique permet d'étudier le mouillage préférentiel, de mesurer l'aire de solides pulvérulents non poreux, d'étudier le caractère énergétique d'une surface solide.

INTRODUCTION

L'objet de ce travail est d'apporter une contribution à la connaissance de l'interface solide-liquide de systèmes : solide pulvérulent non poreux-liquide. La méthode d'étude adoptée est la mesure microcalorimétrique de la variation d'enthalpie d'immersion.

Un solide pulvérulent non poreux est difficile à définir du point de vue physique. Un schéma de caractérisation pourrait être :

A) *Caractères chimiques* :

- a) Nature chimique, pureté de l'échantillon (analyse).
- b) Système cristallin (diffraction des rayons X).

B) *Caractères physiques* :

- a) Surface.
- b) Grosseur et forme des grains (par l'image donnée par le microscope électronique qui donne le contour).
- c) Répartition des dimensions des grains.
- d) Fissures, micro-fissures (par adsorption de molécules de gaz de dimensions différentes).
- e) Domaine de stabilité à la chaleur (au-dessus d'une température il y a risque d'agglomération, de modification de la surface).

C) *Caractères énergétiques*. — L'analyse microcalorimétrique donne :

- a) La variation d'enthalpie d'adsorption pour différents gaz ou vapeurs.
- b) La variation d'enthalpie d'immersion pour différents liquides.

En calorimétrie à pression constante $JQ = H_2 - H_1$. L'enthalpie a pour expression $H = U + pv$, cf. E. Darmois (35 bis).

J'ai adopté dans ce travail le terme de variation d'enthalpie d'immersion pour exprimer la chaleur libérée lors de l'immersion d'une poudre dans un liquide.

Avant d'aborder le corps du sujet, il convient de définir le phénomène étudié et ceux qui en sont voisins : adsorption, adhésion, mouillage.

A) *Adsorption*. — Il y a adsorption par une surface solide d'une molécule d'un gaz ou d'une vapeur, quand cette molécule est fixée à

la surface du solide. L'ordre de grandeur de l'épaisseur en jeu est de quelques dizaines d'angströms. L'adsorption existe aussi en solution. Dans ce cas, on constate un enrichissement ou un appauvrissement de la concentration de la solution à la surface du solide. La loi qui régit ce phénomène a été donnée par Gibbs.

B) *Adhésion ou travail d'adhésion*. — C'est le travail qu'il faut dépenser pour déplacer une molécule depuis la surface solide où elle est adsorbée, jusqu'à un point où elle n'est plus soumise au champ de surface solide.

Ce travail peut être exprimé en ergs/centimètre carré si on l'étend à toutes les molécules adsorbées sur 1 cm^2 de surface solide.

C) *Mouillage*. — Le mouillage est un caractère qui tient du solide et du liquide mis en présence. Il dépend fortement de l'état de surface du solide et de la pureté du liquide. C'est la faculté qu'ont une surface solide et un liquide de former spontanément un film continu très mince, à la limite uni-moléculaire, de molécules du liquide à la surface du solide. C'est une notion plutôt qualitative : on dira d'une surface solide qu'elle est ou qu'elle n'est pas mouillée par un liquide ; de même on dira d'un liquide qu'il mouille, qu'il mouille mal ou qu'il ne mouille pas une surface solide.

Le mouillage diffère de l'adsorption en ce que l'adsorption ne stipule pas nécessairement la formation d'un film continu à la surface du solide.

D) *Immersion*. — L'immersion est obtenue quand une surface solide pénètre dans le sein d'un liquide. Une surface solide immergée dans un liquide pourra être entièrement, moyennement ou pas du tout mouillée par le liquide.

J'exprime ici ma respectueuse gratitude à M. le Professeur E. Darmon pour ses conseils éclairés. Mes remerciements vont aussi à tous les chercheurs du Laboratoire Physique Enseignement de la Sorbonne qui m'ont aidé de près ou de loin.

Je veux aussi remercier :

1° La Direction des Recherches des Glaceries de la Compagnie Saint-Gobain à la courtoisie de laquelle je dois l'analyse par diffraction des rayons X et les photographies au microscope électronique de l'échantillon de TiO_2 anatase.

2° Le Laboratoire de Physique de l'Institut Français du Pétrole qui a mesuré l'aire de l'échantillon de TiO_2 anatase par microscopie électronique et par adsorption d'azote à basse température.

3° La Direction Scientifique des Aciéries d'Imphy qui m'a donné les fils d'alliages BTE et CTE avec lesquels j'ai construit le thermo couple.

4° Enfin et tout particulièrement la Direction de la Société Française Duco qui m'a permis d'entreprendre et de terminer ce long travail de passionnante recherche.

CHAPITRE PREMIER

Historique.

1. Les premiers travaux. — Dans le « Mémoire sur de nouveaux phénomènes de production de chaleur » (114) Pouillet signale en 1822 l'effet calorifique qui accompagne l'immersion d'un solide pulvérulent dans un liquide.

Il fut longtemps considéré comme le premier à avoir observé ce phénomène.

Il semble cependant que Leslie (85) ait observé ce phénomène vingt ans auparavant.

Ce n'est qu'une quarantaine d'années après Pouillet que ce problème commence à attirer l'attention des chercheurs en Allemagne, en Angleterre, en Belgique, en Italie, en France et en Russie.

Signalons par ordre chronologique les premiers travaux :

1860 Tate (134), Angleterre.

1865 Junck (73), Allemagne.

1866 Cantoni (28), Italie.

1873 et 1874 Melsens (97), Belgique.

Les premiers résultats expérimentaux ne présentent pas beaucoup d'intérêt à cause du manque de précision des méthodes d'observation et du manque de définition des conditions expérimentales :

Température initiale du calorimètre,

Nature de la poudre,

Son état de surface, son aire.

Pureté du liquide.

Imparfaite identité de température des phases solide et liquide.

2. Contradictions des résultats. — C'est la raison pour laquelle les premiers résultats accusent des contradictions dont voici deux exemples :

1^o L'immersion du gel de silice produisait un dégagement ou une absorption de chaleur suivant que la température du système était au-dessus ou au-dessous de 4° C.

Junck (73) et Schwalbe (125) ont signalé ce fait qui a été infirmé par Meissner (96). Ce dernier a établi qu'il y a toujours dégagement de chaleur pour l'immersion du système gel de silice-eau même pour une température inférieure à 4° C. Ce fait a été confirmé par Patrick et Grim (105).

2^o L'influence de la dimension des particules sur la chaleur d'immersion a été très discutée.

Ercolini (45), Linebarger (87), Parks (103), Gurvich (58) et beau-

coup d'autres ont établi que la chaleur d'immersion est inversement proportionnelle à la dimension des particules.

Mais Krczil (76) pour le système silice finement divisée-eau prétend le contraire, et Martini (94) pense que la finesse de la poudre n'influence pas le résultat.

Certains auteurs signalent que la chaleur d'immersion passe par un maximum puis décroît à mesure que la finesse de la poudre augmente. Tels Krczil (76) pour le charbon de sucre et Dunstan, Thole et Remfry (42) pour le système bauxite-kérosène.

3. Divergences des résultats. — Les résultats numériques d'auteurs différents ne présentent pas d'unité.

Ainsi Gurvich (58) donne une liste de résultats très différents de ceux de Gaudechon (54). Le seul accord entre eux est qu'en général l'eau et quelques alcools donnent une chaleur d'immersion pour différents solides beaucoup plus grande que les hydrocarbures saturés, le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone.

Mais Andress et Berl (4) indiquent d'autres résultats : pour le charbon activé Bayer la chaleur d'immersion est plus petite pour l'eau que pour le méthanol, l'éthanol, le benzène et CS_2 .

Cette divergence des résultats est illustrée par le tableau suivant où la chaleur d'immersion est exprimée en calories par gramme de poudre.

Auteur	Charbon	Eau	C_6H_6	Méthanol	S_2C
Chappuis (29)		7,4			57,4
Gaudechon (54)	de sucre	3,9	4,2	11,5	4,0
Gurvich (58)	animal	18,5	11,1	17,6	
Harkins (59)		10,5			
Andress et Berl (4) . . .	activé	12,4	39,4	30,3	30,2

Ces différences ne sont pas surprenantes puisque les mesures exprimées en calories *par gramme* de poudre ont été exécutées avec des échantillons différents qui ne possédaient certainement pas la même aire par unité de masse et que l'influence de traces d'impuretés polaires qui peut augmenter la valeur de la chaleur d'immersion dans un liquide non polaire n'avait pas été mise en lumière.

4. Tentatives d'explication. — L'effet Pouillet a donné lieu à de nombreuses tentatives d'explications.

D'abord en 1822, Pouillet a émis l'hypothèse que l'effet calorifique était dû à une réaction chimique du solide dans le liquide.

Mais, en 1865, Junck (73) repousse cette hypothèse et suggère que la pression du liquide à la surface du solide est la cause de l'effet Pouillet.

Cette hypothèse a été établie à partir d'observations inexactes. Junck a trouvé que de la silice mise dans l'eau à une température supérieure à 4° C. engendre une élévation de température. Si la température de l'eau est inférieure à 4° C. il y a baisse de la température du système par immersion.

Ceci est en accord avec l'hypothèse de la pression de surface. La variation de pression dp pour une variation de température absolue dT est :

$$dp = \frac{Jc\rho dT}{\epsilon T}$$

ϵ : coefficient d'expansion du liquide à pression constante,

ρ : densité du liquide,

c : chaleur spécifique,

T : température absolue,

J : équivalent mécanique de la calorie.

P. Chappuis donne quelques valeurs numériques dans son travail intitulé « Ueber die Warmer-zeugung bei Adsorption der Gase durch feste Körper und Flüssigkeiten » (29) ainsi qu'une estimation excessive de la pression du film d'eau sur du charbon : $27 \cdot 10^6$ atm.

Dans le même esprit ont travaillé Wiedemann et Ludeking : « Ueber die Verdichtung von Flüssigkeiten an festen Körper » (149).

G. Fitzgerald (50) soutient la théorie de la pression du liquide sur la surface du solide. Il suggère l'application des lois de la thermodynamique et insiste sur la nécessité de posséder des résultats quantitatifs sûrs avant de développer la théorie.

G. J. Parks dans son étude « On the heat evolved or absorbed when a liquid is brought in contact with a finely divided solid » (103) s'est efforcé d'une part d'obtenir des résultats quantitatifs valables, et d'autre part de développer un raisonnement thermodynamique.

Il a fait une estimation approximative au microscope de l'aire d'une poudre de silice et a exprimé ses résultats en calories par centimètre carré.

Silice précipitée : 0,00105 cal./cm² à 7°1
 0,0011 » 24°3.

Son développement thermodynamique prend comme hypothèse initiale que l'effet Pouillet est réversible.

Il écrit l'expression de la variation d'énergie interne, qui est une différentielle exacte, ce qui le conduit à la relation :

$$h = \frac{T}{J} \frac{dP}{dT}$$

entre la chaleur dégagée h , la pression de surface P et la température T .

Cette relation serait fort instructive si des doutes n'étaient permis sur l'hypothèse initiale de la réversibilité de l'effet Pouillet.

Pour en revenir à la discussion des travaux de Junck et Schwalbe il faut dire que, d'une part, H. Freundlich (52) aussi a critiqué l'avalidité de leurs résultats et d'autre part le système eau-silice a été étudié par un grand nombre de chercheurs qui n'ont pas confirmé les observations initiales et dont voici les principaux :

- 1° Gore (57),
- 2° Linebarger (87),
- 3° G. J. Park (103),
- 4° W. A. Patrick et F. V. Grimm (105),
- 5° H. Gaudechon (54),
- 6° W. Wildi (153),
- 7° R. Berthon (16).
- 8° T. D. Pozdnyakova (115),
- 9° J. L. Culbertson et L. L. Winter (31),
- 10° D. T. Ewing et G. T. Bauer (49),
- 11° S. Brunauer (24).

W. A. Patrick et F. V. Grimm (105) assimilent le gel de silice activé à une surface d'eau. Cette hypothèse est en accord avec les résultats de chaleur d'immersion dans le benzène, le tétrachlorure de carbone et l'aniline mais n'explique pas l'immersion dans l'alcool éthylique.

En 1866, Cantoni dans son travail « Sul Calore prodotto della permazione dei liquidi » (28) émet une hypothèse physicochimique pour expliquer l'effet Pouillet.

Martini (1896 et 1900) développe dans son travail « Intorno al calore che si sviluppa sul bagnare le pelveri » (94) l'hypothèse de Cantoni.

Il refuse d'admettre les valeurs énormes de pression de surface indiquée par Lagergren (77) et suppose que de même que des solides se dissolvent dans des liquides et passent à l'état liquide, de même des liquides sont fixés par les poudres et passent à l'état solide, la chaleur libérée est équivalente à la chaleur latente que le liquide libère en se solidifiant.

Meissner (96) en infirmant les résultats expérimentaux de Junck rejette également son hypothèse de la pression de surface et adopte celle de Martini.

Il faut cependant remarquer que les expériences de Meissner qui ont établi que certaines poudres immergées dans de l'eau à une température inférieure à 4° C. provoquent un dégagement de chaleur ne contredisent pas l'hypothèse de la pression de surface. En effet, l'accroissement de la pression abaisse le point de densité maximum de l'eau. Pour $p=200$ atm. ce point est vers 0° C. comme l'a montré Amagat (3) et d'autres.

En 1913, Gaudechon publie un travail intitulé « Relation entre l'effet thermique qui accompagne l'immersion des corps pulvérulents secs dans les corps liquides et l'aptitude de ces derniers à fournir des molécules associées » (54) dans lequel il donne les résultats de la chaleur d'immersion de silice amorphe, argile naturelle, charbon de sucre pulvérisé et tamisé et fécule préalablement séchés à 100° C. dans 16 liquides.

	Argile	Silice	Fécule	Charbon
Eau	12,6	15,3	20,4	3,0
Alcool méthylique	11,0	—	5,6	11,5
» éthylique	10,8	14,7	4,9	6,9
» propylique	10,2	13,5	7,0	5,6
» amylique	10,1	—	3,1	3,7
» benzylique	9,3	—	4,2	—
Acide formique	12,0	14,5	8 à 10	env. 12,0
» acétique	9,3	13,5	3 à 4	6,0
» butyrique	7,8	—	—	—
Acétone	8,0	—	2,0	3,6
Chloroforme	9,0	8,0	—	2,3
Oxyde d'éthyle	5,8	8,4	2,2	1,2
Benzène	5,8	8,1	1,2	4,2
CCl ₄	1,8	—	1,7	1,5
S ₂ C	1,7	3,6	0,5	4,0
Carbures saturés C ₆ H ₁₂ , C ₆ H ₁₄ . .	1,2	3,1	0,3	0,4

De ce grand nombre de résultats numériques, Gaudechon tire les conclusions suivantes :

L'eau, les alcools, les acides, corps contenant le groupement oxyhydre OH sont ceux qui dégagent le plus de chaleur.

Dans une série homologe, on admet que l'aptitude à l'association décroît quand on s'élève vers les termes supérieurs; conformément à cette notion on observe, surtout pour l'argile, que l'effet thermique décroît quand on s'élève dans la série.

Il semble donc que c'est à l'association, agrégation ou polymérisation des molécules au contact de la surface qu'il faut attribuer en grande partie l'effet calorifique résultant, observé dans l'immersion des poudres dans un liquide.

De l'augmentation de la surface de séparation liquide-solide résul-

terait une rupture de l'équilibre entre molécules plus ou moins associées, quel qu'en soit d'ailleurs le degré, et cette rupture correspondrait à une association plus avancée que traduirait l'effet thermique.

Pour Gurvich (58) la chaleur d'immersion est une fonction des forces d'attraction entre solide et liquide, elle mesure l'affinité entre l'adsorbant et la substance adsorbée.

C'est Gurvich qui a apporté les premières méthodes précises de mesures calorimétriques de la chaleur d'immersion de silicate et de charbon animal dans différents liquides organiques.

Liquide	Terre de Floride	Charbon animal
Alcool méthylique	21,8	17,6
» amylique	10,9	10,6
CS ₂	4,2	13,9
Chloroforme	8,4	14,0
Benzène	5,6	11,1
CCl ₄	4,6	8,4

Ces résultats exprimés en calories par gramme d'adsorbant différent beaucoup de ceux de Gaudechon. Gurvich met en lumière l'influence de la polarité du liquide.

P. Reh binder (119) a étudié aussi l'influence de la nature du solide et du liquide sur la chaleur d'immersion.

Liquide	Charbon D	Charbon R	SiO ₂
Eau	5,9	11,3	9,20
Hexane	16,0	34,8	4,41

Il prétend que le plus grand phénomène calorifique se produit là où la transformation des énergies de surface est la plus grande.

En 1927, Nutting (100) émet l'hypothèse que la chaleur d'immersion est égale au travail fait par les forces d'adsorption. Il calcule de telles forces comme fonction de l'épaisseur de la couche de liquide adsorbé.

Mais Razouk fait remarquer dans son article intitulé « The heat of wetting of woodcharcoal by some common liquids » (116) qu'une telle conception est aussi fausse que de dire que la chaleur de réaction est une mesure de l'affinité de la réaction.

La chaleur d'immersion et la chaleur de réaction sont l'une et l'autre des changements d'énergie totale qui sont régies par l'équa-

tion de Gibbs-Helmholtz du travail fait respectivement par les forces d'adsorption et de l'affinité de la réaction.

Bangham et Razouk (8) ont fait une étude théorique et expérimentale très développée.

Si 1 g. de surface solide propre d'aire σ centimètres carrés est immergé dans un liquide pur la variation d'énergie libre de surface est :

$$\sigma(\gamma_{so} - \gamma_{sl})$$

où γ_{so} est la tension de surface du solide propre dans le vide et γ_{sl} la tension d'interface solide-liquide.

La tension γ_{so} est en général supérieure à la tension γ_{sv} de surface solide en présence de la vapeur du liquide.

Ces auteurs appellent F_l la quantité $\gamma_{so} - \gamma_{sl}$, c'est l'abaissement d'énergie libre de surface causé par l'immersion de la surface solide propre dans le liquide.

De même F_s est la quantité $\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$, abaissement correspondant au contact de la surface souillée avec la vapeur saturée et du liquide.

N. K. Adam (1) a noté la confusion qui a régné dans l'expression de l'énergie d'immersion. L'importance de la différence entre F_l et F_s a été longtemps ignorée. Comme exemple d'erreur en la matière il faut signaler F. E. Bartell et E. G. Almy (10) qui pensèrent que F_l était proportionnel à la tension superficielle du liquide.

De leur côté F. E. Bartell et Y. Fu (11) considérant le cas du gel de silice émirent l'hypothèse que le gel de silice activé a les mêmes propriétés énergétiques que la surface de silice normale.

Par une mesure de l'angle de contact on peut déterminer :

$$Asl = S_s - S_{sl} = k.Sl.$$

La diminution d'énergie totale par immersion est :

$$\Delta E = Asl - T \frac{d(Asl)}{dT}$$

$\frac{d(Asl)}{dT}$ est inconnu. Ils le supposent nul. Le moins que l'on puisse dire de cette théorie est qu'elle est un peu trop hardie dans ses simplifications.

Williams (152) a donné une expression de la chaleur d'immersion :

$$-(\Delta H) = \sigma \left(F_s - T \frac{dF_s}{dT} \right).$$

Mais D. H. Bangham et R. I. Razouk ont montré que la relation était :

$$-(\Delta H) = \sigma \left(F_l - T \frac{dF_l}{dT} \right).$$

Leurs travaux sur le couple charbon de bois-alcool méthylique les

a conduits à relier la chaleur d'immersion à l'expansion x que subit le charbon de bois immergé :

$$x = \lambda Fl.$$

λ est une constante probablement reliée aux constantes élastiques du charbon. D'où la nouvelle expression de la chaleur d'immersion :

$$-\Delta H = \frac{\sigma}{\lambda} \left(x - T \frac{dx}{dT} \right)$$

qui a permis une vérification expérimentale satisfaisante.

Les plus récentes tentatives d'interprétation de la chaleur d'immersion sont dues à 1° W. D. Harkins et ses collaborateurs, (1942) et 2° à S. Brunauer (1944).

G. E. Boyd et W. D. Harkins (20) indiquent les résultats numériques qu'ils ont obtenus avec un appareillage perfectionné.

*Chaleur d'immersion de poudres
dans différents liquides à 25° C. en cal./gramme.*

Liquides	TiO ₂	ZrO ₂	SiO ₂	SnO ₂	ZnS	BaSO ₄	ZrSiO ₄	Graphite
Eau	1,24	0,754	0,334	0,345	(1,31)	0,517	0,562	1,79
Alcool éthylique .	1,20		0,291					1,69
Acide butyrique .	0,880							
Acétate d'éthyle .	0,850		0,259	0,267		0,395		
Alcool butylique .	0,829		0,235	0,255		0,375		
Nitrobenzène . .	0,666	0,392		0,239			0,281	
CCl ₄	0,568	0,339		0,164		0,236	0,270	1,31
C ₆ H ₆	0,351	0,241	0,084	0,111	0,593	0,147	0,174	1,53
Isooctane. . . .	0,247	0,121		0,059			0,128	

Les auteurs présentent aussi leurs résultats en prenant la valeur de la chaleur d'immersion dans l'eau pour unité. Ils commentent les résultats ainsi exprimés de la façon suivante :

Le rapport de la chaleur d'immersion dans le benzène, liquide non polaire, à celle dans l'eau est presque le même (0,25 à 0,32) pour les solides du tableau contenant de l'oxygène. Avec l'isooctane, autre liquide non polaire, ce rapport est aussi constant (0,17 à 0,23).

D'après cela, ces solides peuvent être considérés comme polaires.

Avec le graphite le rapport benzène-eau est beaucoup plus grand (0,85) et ce solide peut être considéré comme non polaire.

Ces auteurs n'ont pas pu comparer directement différents solides par leurs valeurs de chaleur d'immersion dans un même liquide, car il aurait fallu avoir les résultats exprimés en calories ou mieux en ergs par centimètre carré.

Ces mêmes auteurs ont complété (64) la thermodynamique de l'immersion qui avait déjà été amorcée par W. D. Harkins (60) et par W. D. Harkins et R. Dahlstrom (63).

Dans le processus de l'immersion d'une surface solide propre dans un liquide pur, l'énergie de surface solide E_s est remplacée par une énergie d'interface E_{sl} solide liquide. L'énergie perdue $E_s - E_{sl}$ est transformée en chaleur.

Avec l'eau, comme liquide d'immersion, cette perte d'énergie varie de 490 ergs./cm² pour BaSO₄ à 850 ergs/cm² pour le silicate de zirconium.

W. D. Harkins et G. Jura (65) ont développé la notion d'énergie d'adhésion et d'énergie d'immersion.

L'énergie totale de surface E_s ou enthalpie H_s d'un solide propre et sec est :

$$H_s = \Sigma_s \left[\gamma_s - T \left(\frac{\partial \gamma_s}{\partial T} \right)_p \right].$$

Si un liquide non poreux est immergé dans un liquide, la surface solide et son énergie disparaissent et sont remplacées par une interface solide-liquide :

$$H_{sL} = \Sigma_{sL} \left[\gamma_{sL} - T \left(\frac{\partial \gamma_{sL}}{\partial T} \right)_p \right]$$

puisque $\Sigma_s = \Sigma_{sL}$ l'enthalpie d'émersion est :

$$H_{E(sL)} = \Sigma \left[\gamma_s - \gamma_{sL} - T \left(\frac{\partial \gamma_s}{\partial T} - \frac{\partial \gamma_{sL}}{\partial T} \right)_p \right]$$

ou par unité d'aire :

$$h_{E(sL)} = \frac{H_{E(sL)}}{\Sigma} = \gamma_s - \gamma_{sL} - T \left(\frac{\partial \gamma_s}{\partial T} - \frac{\partial \gamma_{sL}}{\partial T} \right)_p.$$

La variation d'enthalpie est reliée à la variation d'énergie interne par l'équation :

$$\Delta h = \Delta \varepsilon + \Delta(pv)$$

et à pression constante :

$$\Delta h = \Delta \varepsilon + p\Delta v$$

puisque Δv est si petit (64) que dans les limites d'erreurs expérimentales on a $h \cong \varepsilon$ la variation d'enthalpie est donnée par la variation d'énergie interne.

L'énergie d'adhésion est la variation d'énergie interne qui se produit quand un liquide est séparé d'un solide, à leur interface, pour donner des surfaces propres.

L'énergie d'adhésion est égale à la somme de la chaleur d'émersion et de l'énergie totale de surface du liquide.

*Energie de séparation d'un liquide
de la surface d'un solide cristallin en ergs-centimètre carré à 25° C.*

Liquides	BaSO ₄	TiO ₂	Si	SiO ₂	ZrO ₂	SnO ₂	ZrSiO ₄	Gra- phite	Hg
A. — Energie d'émersion.									
Eau	490	520	580	600	600	680	850	175	
Alcool éthylique. . .		500		520					
Acétate d'éthyle. . .	370	360		460		530			
Alcool butylique. . .	360	350		420		500			
Nitrobenzène. . . .		280			310		430		
CCl ₄	220	240			270	320	410		
C ₆ H ₆	140	150		150	190	220	260		123
Isooctane		105			110	120	190		
B. — Energie d'adhésion.									
Eau	610	640	700	720	720	800	970	295	
Alcool éthylique. . .		550		570					
Acétate d'éthyle. . .	430	420		520		590			
Alcool butylique. . .	410	400		470		550			(195)
Nitrobenzène. . . .		360			390		510		
CCl ₄	280	300			340	380	470		
C ₆ H ₆	210	220		220	260	280	330		193
Isooctane		155			160	170	240		160

L'énergie de séparation de solides hydrophiles conduit à deux relations importantes :

1. Si les solides sont rangés dans un ordre croissant d'énergie de séparation d'avec l'eau, ils sont aussi rangés dans cet ordre pour les autres liquides.

2. Si les liquides sont rangés dans l'ordre décroissant d'énergie

par rapport à un solide (par exemple TiO_2) ils sont rangés pour les autres solides.

Ces relations sont non spécifiques ou physiques plutôt que spécifiques et chimiques.

De son côté, S. Brunauer (24), p. 239 et 390, cite des résultats de mesures de chaleur d'immersion exprimés malheureusement en calories par gramme de charbon de bois et de gel de silice.

Liquide	Charbon de bois			Gel de silice (³)
	(¹)	(²)	(³)	
H_2O	12,4	—	8,4	16,0
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	28,3	—	—	—
C_6H_6	29,4	32,7	21,0	11,2
CS_2	30,2	31,2	29,5	6,7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	28,4	23,3	—	—
CH_3OH	30,2	—	—	—
$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	32,8	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	—	—	27,1	14,3
CCl_4	—	—	20,0	6,3
Ether de pétrole	—	—	23,8	4,3

(¹) ANDREWS et BERL.
 (²) BARTELL et FU.
 (³) CULBERTON et WINTER.

S. Brunauer explique la différence du comportement du gel de silice et du charbon de bois de la manière suivante :

« ... SiO_2 est construit avec des ions et les forces d'interaction entre les ions et les grands moments dipolaires des molécules d'eau adsorbées dépassent les forces de dispersion qui agissent entre SiO_2 et les molécules organiques adsorbées. Le nitrobenzène a une presque aussi grande chaleur de mouillage que l'eau pour le gel de silice mais le nitrobenzène n'est pas simplement une molécule très polarisable, il a aussi un grand moment dipolaire.

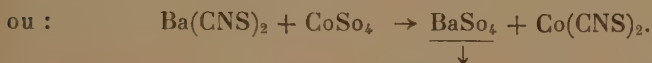
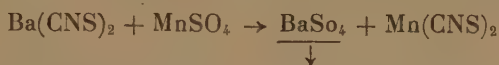
Le charbon de bois, d'autre part, est non ionique et ainsi les forces de dispersion entre les molécules organiques très polarisables et la surface de carbone dépassent la somme de petites forces de dispersion et des forces quelque peu plus grandes d'orientation qui existent entre l'eau et la surface de carbone. Ceci est naturellement une explication qualitative grossière mais probablement correcte. »

Il se peut, suivant N. A. de Bruyne (26) que les différentes propriétés des surfaces solides puissent s'expliquer par les forces d'orientation et de dispersion.

Dans cet ordre d'idées, il faut signaler que dès 1937 B. W. Ilin, A. A. Leontiew et S. W. Bragin (71) ont apporté une contribution fort intéressante à l'expression de la nature des forces d'immersion.

Les mesures furent effectuées sur des échantillons de BaSO_4 de différentes finesses obtenues par la méthode de Von Weimarn (145).

Par mélange de solutions de sulfocyanate de baryum et de sulfate de manganèse ou de cobalt de concentrations différentes on obtient une précipitation de BaSO_4 de grosseurs de grains variables.



Les liquides d'immersion furent l'eau, l'alcool éthylique et le tétrachlorure de carbone.

Concentration des solutions réactionnelles	Q chaleur d'immersion de cal/g.			Surface cm ² /g.
	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	CCl ₄	
1/500 N	0,09	—	—	2 200
1/500	—	0,06	0,04	2 900
1/100	0,13	—	—	3 300
1/50	0,17	—	—	4 300
1/100	0,21	—	—	5 400
1/20	—	0,12	0,09	5 900
1/50	—	—	0,09	6 100
3/20	0,26	—	—	6 800
1/10	0,28	—	—	7 300
1/10	0,32	0,16	0,13	8 100
3/25	0,38	0,20	0,15	9 800
3/20	0,47	0,25	0,19	12 300
18/100	0,53	0,28	0,22	13 800
1/5	0,60	0,31	0,24	15 700

Si on construit le graphique de Q en fonction de la surface, les points se placent suivant trois droites passant par l'origine. Les pentes par ordre décroissant se classent : 1^o eau, 2^o alcool éthylique, 3^o tétrachlorure de carbone.

La pente de ces droites exprime la valeur de la chaleur d'immersion en petites calories par centimètre carré de surface de BaSO_4 :

H ₂ O	$3,8 \cdot 10^{-5}$
C ₂ H ₅ OH	$2 \cdot 10^{-5}$
CCl ₄	$1,5 \cdot 10^{-5}$

Miss A. A. Leontiew apporte une vue nouvelle sur les phénomènes d'immersion.

Suivant son développement théorique, l'énergie totale d'interaction entre les ions du réseau cristallin et le liquide dipolaire (eau) consiste en :

1° et principalement un effet électrostatique entre le dipôle rigide et le réseau ;

2° l'effet de dispersion en accord avec les idées de M. Polanyi et F. London (113) et (89) ;

3° l'effet d'induction (82) et (18).

Dans le cas de liquides polaires et d'adsorbant cristallin à réseau ionique l'effet électrostatique de dipôle prévaut sur les autres effets.

Un calcul approximatif de l'effet de dispersion de London pour le système BaSO_4 /eau avec une surface de 16 000 m^2/g . est égal à environ 0,03 cal./g.

Le travail d'arrachement de la première couche adsorbée peut être représenté par l'expression :

$$(1) \quad W = \int_{r_0}^{\infty} \frac{N \cdot 2\mu \cdot \Sigma e \cdot dr}{r^3} = \frac{N \cdot \mu \cdot \Sigma e}{r_0^2}.$$

μ moment dipolaire,

r_0 distance entre le centre de l'ion et le centre du dipôle,

N nombre d'ions à la surface de la poudre.

En évaluant N et r_0 Miss A. A. Leontiew arrive finalement aux résultats suivants :

Aire	Travail calculé	Chaleur d'immersion mesurée
15 700 cm^2	0,54 cal./g.	0,60 cal./g.
2 200 cm^2	0,08 cal./g.	0,09 cal./g.

Les valeurs calculées sont de l'ordre de grandeur des valeurs mesurées.

5. Influence de l'aire. — Dès 1899 Ercolini (45) notait la relation entre l'effet Pouillet et la finesse de la poudre.

Il revient à Gore (57) dès 1894 d'avoir acquis une notion saine des phénomènes qui accompagnent l'immersion d'un solide pulvérulent dans un liquide.

Il fit des expériences d'immersion de poudre de silice et d'alumine dans des solutions aqueuses en vue de trouver l'influence de la substance en solution. Gore a montré qu'une poudre a la propriété d'enlever d'un liquide une partie de la substance qui y est en solution.

Gore établit que l'action est uniquement de surface et il suggère le premier que si la relation entre l'élévation de la température et l'aire

de la poudre était connue la méthode pourrait être employée pour mesurer l'aire d'une poudre.

C. E. Linebarger (87) a montré que dans le cas de l'eau et la silice l'effet calorifique est proportionnel à la finesse de la poudre. Cette conclusion repose sur peu d'expériences : 2 échantillons de silice à différents degrés de finesse et est directement opposée aux conclusions de Martini (94) qui prétend que le degré de finesse de la poudre n'influence pas les résultats de façon notable.

Il est à noter que malgré le petit nombre de ses déterminations C. E. Linebarger est arrivé à une juste conclusion car il travaillait avec des poudres sèches et à température exactement égale à celle du liquide.

En 1935, H. Herbst (67) publiait un travail sur « la détermination des surfaces de poudres en connexion avec la chaleur de mouillage, et un appareil pour déterminer la chaleur de mouillage des surfaces métalliques lisses par l'huile ».

De leur côté, F. E. Bartell et Y. Fu (11) travaillaient dans ce sens avec des formules erronées.

Enfin, en 1944, W. D. Harkins et G. Jura (65) publiaient une méthode de mesure des aires de poudres cristallines non poreuses qui consiste à mesurer la chaleur d'immersion dans l'eau d'une surface solide recouverte de molécules d'eau. L'énergie libérée correspond à l'énergie de surface de l'eau qui disparaît et qui est égale à $118,5 \text{ ergs/cm}^2$ à 25°C . En divisant la valeur trouvée pour la chaleur d'immersion de la poudre préparée par cette valeur on obtient directement l'aire.

Ces résultats sont en harmonie avec les autres méthodes de mesure d'aire de solide pulvérulent.

Sur un même échantillon de TiO_2 la méthode d'immersion a donné $13,8 \text{ m}^2/\text{g}$. et une détermination par adsorption d'azote à basse température a donné $13,9 \text{ m}^2/\text{g}$. (44).

6. Application de la mesure de la chaleur d'immersion à l'étude de différentes substances et de différents phénomènes. — a) Charbon. — La mesure de la chaleur d'immersion de différents charbons par différents liquides a été l'objet de nombreux travaux.

J'ai déjà signalé les travaux de qualités très différentes de :

H. Gaudechon (54).

K. Andress et E. Berl (4).

J. L. Culbertson et L. L. Winter (31).

D. H. Bangham et R. I. Razouk (8).

Des appareillages pour ces mesures ont été décrits par :

W. A. Patrick et F. V. Grimm (105)

et H. Burstin et J. Winkler (27).

Il faut signaler tout particulièrement R. I. Razouk pour son travail

« The heat of wetting of wood-charcoal by means of some common liquids » (117).

Les résultats exprimés en calories par gramme de charbon de bois figurent dans les deux tableaux suivants :

Immersion dans l'alcool méthylique :

0° C. . . .	16,4
20° C. . . .	16,6
30° C. . . .	16,0
40° C. . . .	15,7

Liquides	Température	Qualité	
		1	2
Eau	30° C	3,7	2,9
Alcool méthylique	30	17,0	15,0
Alcool éthylique	30	15,1	13,4
Alcool n.propylique	30	12,8	9,2
Alcool n.butylique	30	9,3	6,2
Alcool isopropylique	25	7,3	
Benzène	25	12,2	
Pyridine	25	15,3	
CCl ₄	25	1,5	

R. Ruysen (122) et Brunauer (24) ont également étudié la chaleur d'immersion des charbons, tandis que M. Pesez et R. Berret (110) faisaient, par cette méthode, un classement de charbons décolorants de différentes qualités.

b) *Lubrification*. — W. Bachmann et C. Brieger (7) ont mesuré la chaleur de mouillage de l'huile sur le métal et sa relation avec la lubrification. Ils ont mesuré l'accroissement de l'effet calorifique dû à de petites quantités d'acides gras libres dans l'huile.

c) *Etude des sols et terres*. — H. Janert (72) a étudié le phénomène pour différentes terres.

H. E. Patten (107) a étudié la chaleur de mouillage de différents sols mouillés par de l'eau.

Sol	Aire cm ² /g	Chaleur dégagée	
		cal./g.	cal./cm ²
Coarse quartz	97	0,150	0,00155
Fine quartz	740	0,386	0,000522
Norfolk sand	300	0,347	0,00116
Hudson river sand	345	0,179	0,000519
Galveston Clay	3 280	3,79	0,00116

Et H. A. Wadsworth (142) a étudié dans « Some thermal phenomena in a selected Hawaiian Soil » la chaleur d'immersion résultant du mélange de différentes quantités de sol sec et humide.

Sol humide en g.	Sol sec en g.	Accroissement de température °C	Chaleur dégagée cal.	o/o d'humidité
35	5	0,65	10,9	20,1
30	10	1,75	28,0	16,6
25	15	2,24	34,2	13,6
15	25	2,55	35,7	7,8
10	30	4,05	47,0	5,0
5	35	4,20	52,9	2,3

Ces deux tableaux sont extraits de l'ouvrage de J. M. Dallavalle : « Micromeritics » (33).

H. A. Wadsworth a également étudié systématiquement les facteurs influençant la chaleur d'immersion des sols (143).

d) *Chaleur de mouillage et constante diélectrique*. — Signalons qu'en 1924, W. Tarasoff a cherché une corrélation entre la chaleur de mouillage et la constante diélectrique : « Benetzungswärme und Dielektrizitätskonstante » (133).

e) *Métallurgie*. — Dans une étude de poudres de fer destinées à fabriquer des aimants permanents à grand champ coercitif, L. Weil (144) a utilisé la mesure de la chaleur d'immersion comme détermination de la texture de ces poudres.

f) *Pigments*. — W. D. Harkins et R. Dahlstrom (63) et L. W. Ryan, W. D. Harkins et D. M. Gans (123) ont étudié le mouillage des pigments et d'autres poudres par la méthode de la chaleur d'immersion.

Ces auteurs ont établi que, si un pigment propre et sec est immergé dans un liquide, une quantité de chaleur est libérée, quantité qui augmente avec l'augmentation de polarité du liquide ou avec l'augmentation de la polarité de certains groupes de la molécule du liquide.

Ainsi l'énergie d'immersion de plusieurs poudres dans l'eau est de 3 à 4 fois supérieure à celle dans le benzène ou dans d'autres liquides organiques non polaires.

L'énergie d'immersion d'un pigment dans un liquide est beaucoup augmentée par la présence d'une petite quantité de liquide polaire.

L'énergie d'immersion E_i est reliée à la chaleur dégagée Q et aux énergies de surface du solide E_s et d'interface solide-liquide E_{sL} par les relations :

$$E_i = Q = E_s - E_{sL}.$$

*Energies totales d'immersion de différentes poudres
en calories par gramme.*

	Liquide	TiO ₂	SnO	ZnO	SiO ₂	SO ₄ Ba
Eau		1,15	0,685	1,18	0,803	0,897

En valeur relative en posant eau = 1.

	TiO ₂	SnO	ZnO	SiO ₂	SO ₄ Ba
Eau	1	1	1	1	1
Acide butyrique . . .	0,77	—	—	0,93	—
Acétate d'éthyle . . .	0,70	0,74	0,63	0,78	0,73
Alcool butylique. . .	0,67	0,78	0,59	0,69	0,76
Acétone.	0,58	—	—	—	—
CCl ₄	0,46	0,47	—	—	—
C ₆ H ₆	0,34	0,32	0,25	0,26	0,26

Calories par gramme de TiO₂.

C ₆ H ₆ sec				0,39
0,06 o/o raw linseed oil		+ 99,94	o/o C ₆ H ₆ . . .	0,63
0,1 " » boiled linseed oil		+ 99,9	" . . .	0,71
0,1 " » kettle bodied linseed oil		+ 99,9	" . . .	0,74
0,85 " » boiled linseed oil		+ 99,15	" . . .	0,75
0,10 " » blown linseed oil		+ 99,9	" . . .	0,78

La quantité de chaleur libérée par les solutions d'huile de lin augmente avec le degré d'oxydation de l'huile.

Effet de l'eau sur l'énergie d'immersion de TiO₂ dans C₆H₆.

Eau par gramme de poudre	Energie d'immersion cal./gramme
0,00 moles	0,390
1,61.10 ⁵ "	0,593
3,35 "	0,762
8,06 "	0,998
15,60 "	1,120

Dans un travail effectué au Laboratoire Fédéral d'Essai des Matériaux annexé à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich publié en juillet 1931 sous le titre « Untersuchungen über Grenzflächenbeziehungen zwischen der festen und der flüssigen Phase von Suspensionen unter besonderer Berücksichtigung anstrichtechnischer Pro-

bleme » H. Geret (55) a mesuré quelques chaleurs d'immersion de pigments en relation avec le problème technique de la peinture.

Le tableau suivant est extrait de son travail. Les chaleurs sont exprimées en calories pour 10 g.

	Méthanol	CCl ₄
TiO ₂	7,1	4,7
Graphite.	2,8	4,0
	Huile de lin	
TiO ₂	6,2	
Blanc de zinc	1,6	

W. W. Ewing (47) a mesuré la chaleur d'immersion d'un oxyde de zinc dans différents liquides.

Les résultats numériques sont :

Liquide	Chaleur d'immersion cal./g.
Nujol	0,20
Benzène	0,56
Xylène	0,64
Pyridine	0,82
Huile de lin	2,00
1,5 o/o d'oléate de zinc dans benzène	1,28
5 o/o d'oléate de zinc dans benzène	0,90
Eau	1,12

L'oxyde de zinc avait une surface spécifique de 1,8 m²/g. et était dégazé par chauffage à 500° C sous un vide de 5.10⁻⁵ mm. de mercure pendant plusieurs heures.

Une vue d'ensemble de la question est exposée dans l'article « Theoretical and practical aspects of wetting » de A. O. Allen, A. Knoll, L. W. Ryan et C. Murray (2).

g) *Renforcement du caoutchouc.* — Les mesures de chaleurs d'immersion ont été appliquées à l'étude du renforcement du caoutchouc par le carbon-black.

Le renforcement est supposé être en relation avec l'activité de la surface et l'énergie d'adhésion entre les surfaces de la poudre et du caoutchouc.

Hock et ses collaborateurs ont fourni une importante contribution à l'étude de ces phénomènes (68).

Hock suppose que pendant l'extension il y a destruction de l'interface pigment-caoutchouc.

L'énergie libre est $-\Delta F = S_{12} - S_1 - S_2$ (d'après Dupré).

Cette quantité est la fonction « A » de Hock.

En travaillant avec des concentrations de plus en plus faibles du pigment, il est possible d'extrapoler les résultats à la valeur théoriquement maximum obtenue pour une charge nulle. Cette valeur A_0 est celle qu'on pourrait obtenir si les conditions idéales de contact entre pigment et caoutchouc existaient.

D'autre part, Hock définit une grandeur V égale à l'énergie totale d'interface poudre-caoutchouc; il détermine de la même façon la valeur-limite V_0 .

Hock compare ces deux grandeurs en formant le rapport $\frac{A_0}{V_0}$ qu'il dit être le rapport de l'énergie libre d'adhésion à l'énergie totale d'immersion qu'il trouve être approximativement égal à 0,5, valeur de l'ordre de grandeur du rapport de l'énergie libre de surface à l'énergie totale de surface liquide/air pour différents liquides.

Le rapport $\frac{A_c}{A_0}$, du renforcement obtenu à différentes concentrations à celui obtenu pour des conditions idéales, est d'un grand intérêt pratique, mais difficile à déterminer avec précision.

Les travaux de Hock et de ses collaborateurs ont été analysés par C. G. Davis (37).

Beaucoup de critiques ont été formulées contre ce travail.

Steele (128) objecte que Hock admet le total déplacement du caoutchouc par le benzène pendant le mouillage, mais n'en donne pas la preuve.

D'autre part, les travaux de Ryan, Harkins et Gans (123) ont mis en lumière la très grande répercussion de traces d'impuretés sur le résultat des mesures de chaleurs d'immersion. Dans un mélange aussi complexe que celui du caoutchouc et du carbon-black, les effets calorifiques observés peuvent n'avoir aucune relation avec les quantités supposées mesurées.

Blake (17) pense que les chaleurs mesurées par Hock sont dues à l'adsorption d'acide gras.

Vellinger (140) impute la principale activité des interfaces aux impuretés.

Cependant, il faut dire, pour la défense de Hock, que :

1° Il a constaté que la chaleur d'immersion augmente avec l'âge

des échantillons de caoutchouc-carbon-black ce qui s'explique difficilement par l'action des impuretés.

2° Il a eu le mérite d'appliquer la méthode microcalorimétrique à la mesure de l'activité de surface d'un « filler ». Cette activité, indique J. Weiss (146), pourrait être mesurée par la chaleur d'immersion de la charge dans un liquide standard tel que le benzène ou le dioxane.

Signalons enfin que beaucoup d'autres chercheurs ont apporté leur contribution à la mesure de la chaleur d'immersion.

N'ayant pas eu l'occasion de les citer au cours de cette revue bibliographique, j'en donne la liste pour mémoire :

- (14) Bellati, 1900.
- (152) A. M. Williams, 1916-1918.
- (78) A. B. Lamb et A. S. Coolidge, 1920.
- (43) A. Dunstan, F. B. Thole, F. G. Remfry, 1924.
- (104) W. A. Patrick et C. E. Greider, 1925.
- (22) F. E. Broowne et J. H. Mathews, 1926.
- (30) A. S. Coolidge, 1926.
- (93) R. Macy, 1931.
- (120) P. Reh binder, M. Lifetz, M. Rims kaja, 1934.
- (102) S. Papkov et V. Kargin, 1937.
- (48) W. W. Ewing, 1939.
- (21) E. Boyd et W. D. Harkins, 1939.
- (70) B. O. Il'in, A. V. Kiselev, 1939.
- (99) P. B. Muller, 1943.

CHAPITRE II

Etude expérimentale.

1. Choix du type de microcalorimètre. — La variation d'enthalpie d'immersion d'un solide pulvérulent est mesurée par le dégagement de chaleur qui se produit dans le système poudre-liquide lors de l'immersion.

Cette mesure exige un microcalorimètre, c'est-à-dire un calorimètre capable de mesurer de façon précise de très petites variations de température.

Les microcalorimètres qui permettent une telle mesure sont, en principe, de types classiques.

W. Swietoslawski, dans un ouvrage très documenté *Microcalorimetry* (132), a passé en revue la plupart des types de microcalorimètres.

Sa bibliographie peut être complétée par les quelques noms suivants :

Calorimètres rotatifs :

1^o F. A. Askew, N. S. Jackson, O. Gatty et J. H. Wolfender (6).

2^o S. G. Lipsett, F. M. G. Johnson et O. Maass (88).

Calorimètres type orthodoxe (Berthelot) :

3^o D. R. Stull (129).

4^o D. H. Andrews (5). Le corps est constitué par deux sphères concentriques de cuivre.

5^o E. Haworth et D. H. Andrews (66). Le récipient de cuivre plaqué or est soutenu par des chevilles de bois dans un lourd cylindre de cuivre plaqué or.

6^o F. Barry et E. P. Barret (9). Le récipient est en laiton.

7^o W. D. Harkins et R. Dahlstrom (63). Le corps est constitué par un vase Dewar.

Les conditions auxquelles doit satisfaire l'appareil sont :

1. Adiabatisme.

2. Identité de la température du liquide et de la poudre avant immersion.

3. Agitation du liquide pour obtenir l'uniformité de la température finale.

4. Régularité de l'agitation pour que le dégagement de chaleur dû à l'agitation soit uniforme.

5. Petite valeur du rapport du volume de la poudre au volume du liquide pour que le rapport des viscosités avant et après immersion soit aussi voisin que possible de l'unité.

6. Précision des mesures de différence de températures.

7. Apport au système d'une quantité de chaleur connue.

J'ai construit un microcalorimètre qui tend à satisfaire au mieux à cet ensemble de conditions. Il est du type classique Berthelot, mais toutes les parties ont été étudiées pour assurer la grande sensibilité et la grande précision qu'exigent les mesures.

2. Le montage. — Le montage comprend 4 parties principales :

A. Une enceinte thermiquement isolée.

B. Le corps du microcalorimètre.

C. Un circuit électrique de chauffage.

D. Un système de mesure de la température : circuit électrique et enregistreur photographique.

A. *L'enceinte*. — La solution classique au problème de la constance de la température est de placer l'enceinte dans un thermostat. De cette façon, la température reste égale à $\theta^\circ \pm \varepsilon$, θ étant la température désirée et ε une fraction de degré qui peut être rendue très petite, mais jamais nulle. Les oscillations, si petites soient-elles, constituent un inconvénient grave quand le phénomène calorifique à mesurer est très petit et de courte durée.

J'ai donc éliminé l'usage d'une régulation de la température. La solution la meilleure, dans le cas particulier considéré, est d'utiliser une enceinte à enveloppes multiples inspirée des travaux de Tian dans ce domaine (135) placée dans une salle où les variations de température sont très lentes : une cave.

Exemples de relevés de la température de la cave où j'ai opéré à différents jours :

Heure	Température
9 h.	16° 26
9 h. 30	16,38
10 h.	16,39
10 h. 30	16,44
11 h.	16,46
11 h. 30	15,46
12 h.	16,52

Heure	Température
13 h.	16° 48
13 h. 30	16,58
14 h.	16,68
14 h. 30	16,70
15 h.	16,69
15 h. 30	16,64
16 h.	16,61
16 h. 30	16,65

Heure	Température
9 h. 15	15° 01
9 h. 35	15,07
15 h.	15,25
15 h. 40	15,27
17 h.	15,27
18 h.	15,28

Heure	Température
15 h.	16° 52
16 h.	16,74
16 h. 30	16,65
17 h.	16,72
17 h. 30	16,64
18 h.	16,67

De cette façon il est possible d'arriver, au bout d'un temps plus ou moins long, et c'est là le principal inconvénient de cette solution, soit à l'équilibre thermique, soit à une extrêmement faible variation continue de la température avec le temps, si faible qu'elle n'exclut pas la possibilité d'effectuer correctement une mesure.

L'enregistrement n° 1 montre :

en A : l'équilibre thermique atteint,

en B : des oscillations thermiques petites mais qui rendent impossible toute mesure précise.

L'enregistrement n° 2 montre :

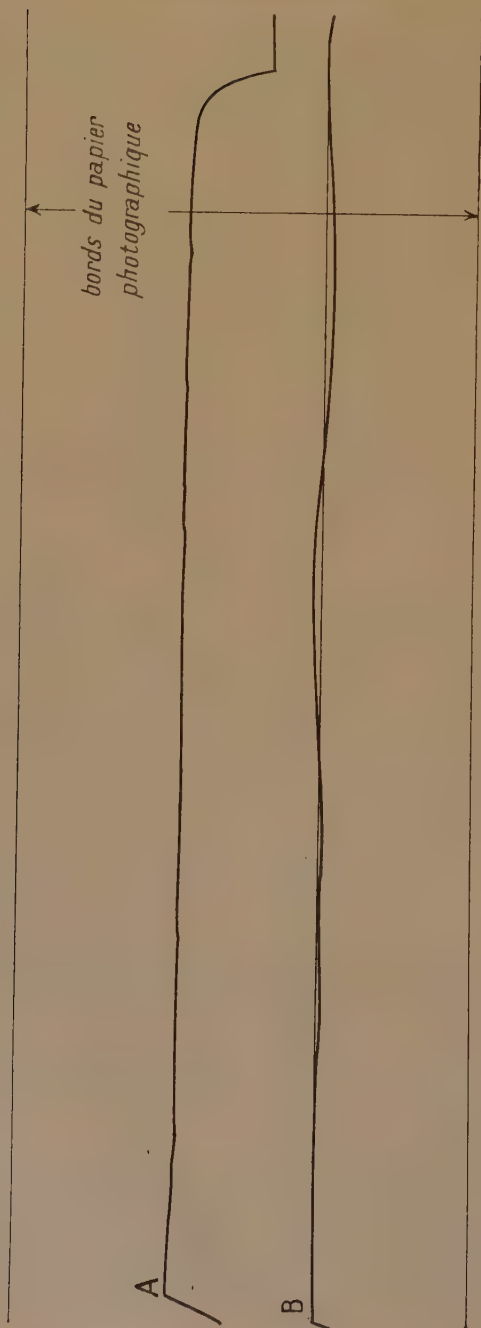
en A : l'équilibre thermique,

en B : un dégagement de chaleur produit par immersion.

L'enregistrement n° 3 montre :

en A : une extrêmement faible variation de la température avec le temps,

en B : un dégagement de chaleur produit par effet Joule.

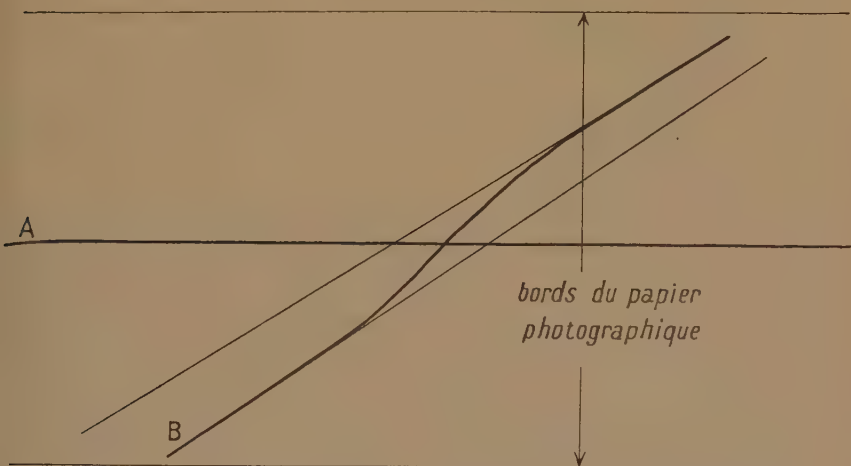


Enregistrement n° 1.

L'enceinte est formée d'un grand vase Dewar d'une capacité de 5 litres placé dans un cylindre de laiton de diamètre 280 mm. L'intervalle entre eux est rempli de laine de verre.

Le cylindre de laiton est placé dans une caisse en bois, remplie de sciure de bois. Un revêtement extérieur de feutre complète l'isolement thermique de l'enveloppe.

L'enceinte, ouverte à la partie supérieure, est fermée par un bouchon de matière isolante dure, un empilage de 5 épaisseurs d'Isorel isolant. Un couvercle de bois à double fond, rempli de laine de verre, coiffe la caisse de bois (voir fig. 4).



Enregistrement n° 2.

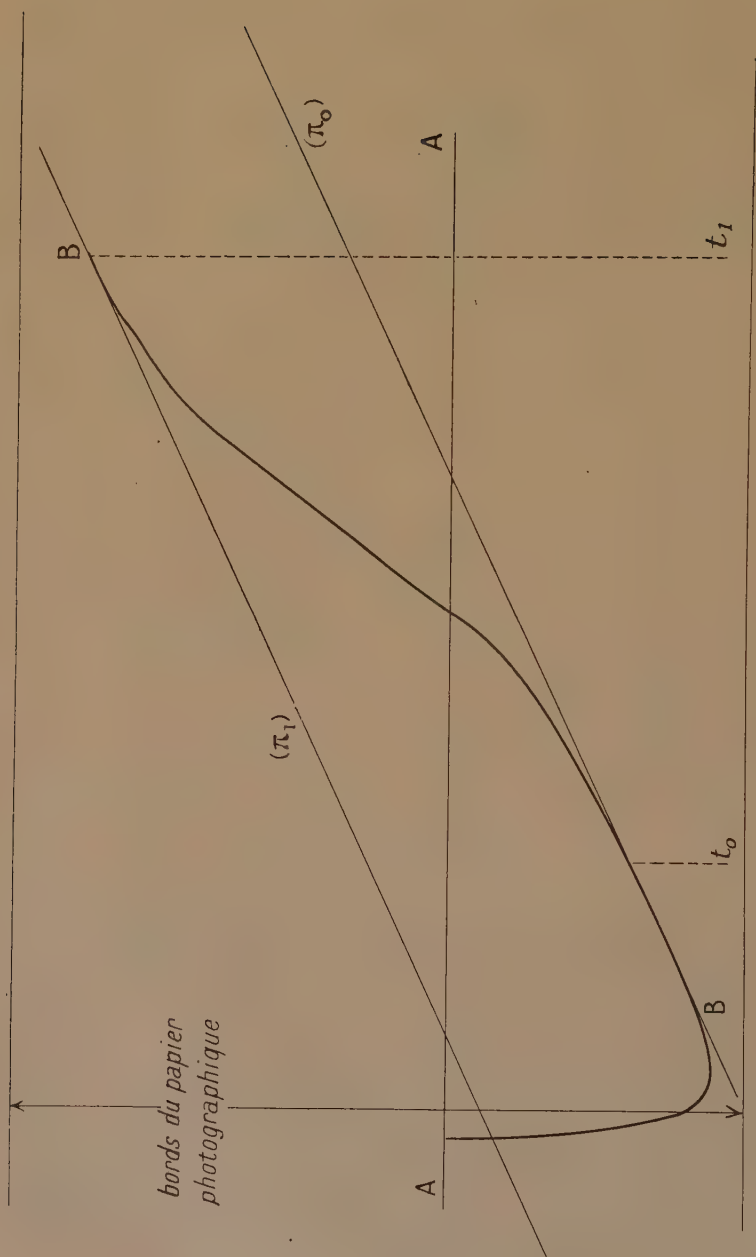
B. Le corps du microcalorimètre. — 1° Le corps du microcalorimètre est constitué d'un vase Dewar de diamètre intérieur 60 mm. et de profondeur utile 150 mm.

Ce vase Dewar contient les 200 cm³ du liquide pur dans lequel aura lieu l'immersion et les organes suivants :

a) un agitateur formé d'une tige de verre Pyrex terminée par 4 ailettes inclinées à 45° sur le plan horizontal ;

b) une branche du couple thermo-électrique constitué par un tube de Pyrex fermé à son extrémité, de diamètre extérieur 14 mm. dans lequel sont logées les soudures du couple ;

c) un tube de verre de diamètre extérieur 8 mm. contenant une résistance chauffante, de forme convenable pour diminuer les pertes de chaleur suivant le tube lui-même ;



d) la poudre est enfermée dans une ampoule de verre Pyrex mince, très amincie à sa base et interchangeable car l'ampoule est cassée à chaque mesure. Pour que, par cassure, le liquide pénètre dans l'ampoule, on y a fait le vide;

e) un support initialement en verre Pyrex maintient l'ampoule en une position fixe et sert à casser le fond de l'ampoule par un choc transmis de l'extérieur. La résistance mécanique du support de Pyrex s'est révélée insuffisante et le Pyrex a été remplacé par du laiton.

2° La poudre placée dans l'ampoule de verre mince à l'intérieur du liquide prend la température du liquide.

3° L'agitateur est entraîné par un moteur électrique placé à l'extérieur. La transmission du mouvement se fait par un arbre en Pyrex pour éviter tout transport de chaleur par conductibilité. Le moteur est refroidi par un courant d'air.

4° La régularité de l'agitation est assurée par un moteur électrique Lip alimenté par un courant de 110 volts 50 périodes, d'une puissance de 9 watts, à régulation synchrone, démultiplié pour obtenir la vitesse de 60 tours-minute.

5° Le volume occupé par la poudre est d'environ 10 cm^3 ; le volume du liquide est d'environ 200 cm^3 .

6° Les différences de température sont mesurées par un multicouple thermo-électrique relié à un galvanomètre et à un potentiomètre.

7° L'apport d'une énergie calorifique connue dans le microcalorimètre se fait par une résistance chauffante logée dans un tube de verre immergé dans le liquide et alimenté par le circuit électrique de chauffage.

C. *Le circuit électrique de chauffage.* — Ce circuit a pour objet

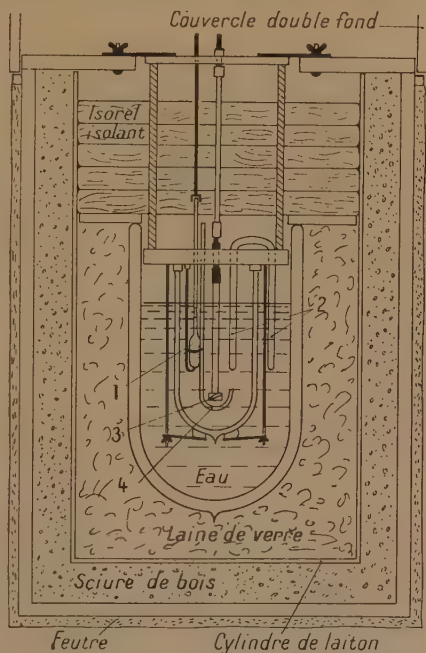


Fig. 4.

- 1, ampoule et poudre;
- 2, thermocouple;
- 3, agitateur;
- 4, résistance chauffante.

le dégagement par effet Joule dans le microcalorimètre, d'une quantité d'énergie calorifique connue avec précision.

L'énergie calorifique W_0 dégagée par le passage d'un courant électrique d'intensité I (ampères) pendant le temps t (secondes) dans une résistance R (ohms) aux bornes de laquelle prend naissance une chute de potentiel E (volts) est égale à :

$$RI^2t.$$

Pour éliminer l'erreur de température, il est préférable d'éliminer R et de prendre pour valeur de W_0 :

$$EIt.$$

W_0 est obtenu en joules.

Pour obtenir une valeur précise de W_0 il faut :

mesurer E pendant le temps de chauffage ;

s'assurer de la constance de I ;

connaître t avec précision.

Le circuit électrique de chauffage comprend donc :

1° Une résistance en fil de manganine ($R=92$ ohms) dont l'enroulement, sous un faible encombrement et isolé par un vernis spécial, est logé à l'intérieur d'un tube de Pyrex recourbé de

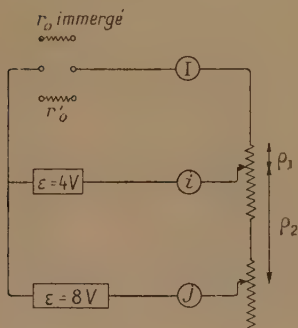


Fig. 5.

Circuit de chauffage.

telle sorte que le dégagement de chaleur se fasse dans le liquide.

De ce tube sortent quatre fils. Deux fils servent à l'alimentation. Deux fils de diamètre plus grand servent à mesurer la chute de potentiel E aux extrémités de la résistance R .

2° Le circuit électrique de mesure de E comprend un potentiomètre et un galvanomètre de zéro.

Le potentiomètre, modèle Chauvin et Arnoux, permet de mesurer des différences de potentiel allant jusqu'à 1,100 volt par bonds de 0,0005 volt.

3° Pour obtenir un courant de chauffage d'intensité constante, j'ai appliqué le montage préconisé par Bedeau (13) (fig. 5).

Si on appelle :

s la résistance intérieure de l'accumulateur de 4 volts,

r la somme des résistances $r_0 + \rho_1$.

R la résistance indiquée ρ_2 ,

le calcul donne la relation :

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\Delta E}{E} \frac{s(R+r)}{(R+r)s + Rr}$$

en remplaçant les lettres par leurs valeurs :

$$\begin{aligned}s &= 0,1 \\ R &= 700 \\ r &= 292 \\ \frac{\Delta I}{I} &= \frac{\Delta E}{E} \frac{1}{2\,000} \text{ environ.}\end{aligned}$$

Une forte variation relative de E de $\frac{1}{10}$ entraîne une variation relative de $\frac{1}{20\,000}$ sur l'intensité I .

Avant d'alimenter la résistance immergée r_0 il faut s'assurer de la constance du débit de l'accumulateur. Un inverseur dipolaire permet de faire débiter le courant dans la résistance r'_0 extérieure au microcalorimètre et égale à r_0 .

3° Le temps est mesuré par un compte-secondes au $1/5$ de seconde. La durée du chauffage est de l'ordre de 10 minutes.

Précision de la mesure de W_0 .

Sachant que :

$$\begin{array}{lll} E = 0,9 \text{ V} & I = 0,009 \text{ A} & t = 600 \text{ sec.} \\ \Delta E = 0,0005 & \Delta i = 0,000002 & \Delta t = 1 \end{array}$$

on a :

$$\frac{\Delta W_0}{W_0} = \frac{1}{1\,000} \text{ environ.}$$

D. — *Le système de mesure de la température.* — Le système a été conçu pour faire des mesures de variation de température et non des mesures absolues de température.

Un circuit électrique comprend un multicouple, un potentiomètre, un galvanomètre. Le spot du galvanomètre est reçu sur un enregistreur photographique.

Les alliages BTE et CTE des Acières d'Imphy donnent une f. é. m. très élevée. Les fils de ces alliages que j'ai utilisés donnaient une f. é. m. de $60 \mu\text{V}$ par degré entre 10° et 20°C .

Pour obtenir le meilleur rendement électrique et thermique d'un thermocouple, il faut respecter la relation qui existe entre la résistivité des fils, leur conductibilité thermique, le nombre de soudures, la résistance totale du circuit (galvanomètre compris).

Cette étude a été faite par plusieurs auteurs dont Tian (135), Whipp (148) et plus récemment par J. Tonnelat (137).

Le calcul fait intervenir, d'une part, des données sur lesquelles on ne peut agir, et d'autre part, des grandeurs qui peuvent être choisies.

Les données sont :

1° La longueur des fils du couple qui est déterminée par les dimensions de l'appareil ($l = 30$ cm.).

2° La conductibilité électrique des fils :

BTE	80 $\mu\Omega/\text{cm}^2/\text{cm}.$
CTE	48

3° La conductibilité thermique des fils :

BTE	0,05 cal./deg./cm./sec.
CTE	0,05

Les valeurs qui peuvent être choisies sont :

1° Le diamètre des fils.

2° Le nombre des soudures.

3° Leur arrangement (série et parallèle).

4° La résistance intérieure du galvanomètre.

Pratiquement, mon choix n'a pas été entièrement libre, car :

1° Le résultat du calcul a indiqué une différence de diamètre des fils pratiquement négligeable : j'ai pris $\varnothing = 2/10$ mm.

2° Le nombre des soudures est limité par l'encombrement. Il est de 104, 52 soudures dans chaque branche du thermocouple. La résistance du couple est de 2 048 Ω .

3° L'arrangement en série est le meilleur.

4° Le choix de galvanomètres très sensibles était réduit. J'ai adopté un galvanomètre AOIP de résistance 2 670 Ω , de sensibilité $7,7 \cdot 10^{-10}$ ampères par millimètre sur échelle placée à 1 m.

Les soudures furent des soudures autogènes électriques qui donnent un très bon résultat.

L'isolement des fils, qui est de grande importance, a été réalisé au moyen d'un vernis glyptal qui, polymérisé, présente de hautes qualités isolantes.

Dans le circuit du thermocouple et du galvanomètre se trouve un potentiomètre de haute précision à courant continu MECI type SK spécialement conçu pour la mesure précise de petites f. é. m. jusqu'à 160 mV. Comme le fait remarquer Y. Doucet (41) qui a utilisé cet appareil pour des mesures de cryoscopie de précision, le dispositif dit « à pont double » reporte ingénieusement les résistances de contact dans le circuit du galvanomètre où elles sont sans grande importance. Le cadran de la résistance à fil permet d'apprécier 0,1 μV .

L'utilisation d'un appareil d'une si haute sensibilité nécessite des précautions pour éviter les f. é. m. de contact des connexions et les effets de température. Les piles de tarage, la pile étalon, les fils de connexion sont calorifugés. La masse du galvanomètre est reliée à la masse du potentiomètre. Son emploi est aussi sûr et beaucoup plus pratique que celui du montage Hausrath.

Ce potentiomètre a été prévu pour fonctionner avec un circuit de galvanomètre parcouru par un courant nul.

La nécessité d'observer de façon continue le phénomène qui se produit dans le microcalorimètre m'a obligé à utiliser un galvanomètre à déviation qui permet l'enregistrement photographique de la déviation du spot.

Pour diminuer la déviation du cadre du galvanomètre, et augmenter la sensibilité, j'ai réalisé le montage suivant :

La distance entre le miroir du galvanomètre et le papier photographique est de 250 cm. La largeur de la bande de papier photographique est de 20 cm. La déviation maximum enregistrable entraîne donc une rotation du cadre du galvanomètre de :

$$\omega = \frac{1}{2} \frac{10}{250} = \frac{1}{50} \text{ de radian.}$$

Cet angle ω peut être réduit de moitié si le rayon lumineux réfléchi sur le miroir du galvanomètre se réfléchit une seconde fois sur ce miroir après réflexion sur un miroir plan fixe placé près du galvanomètre. Dans ces conditions, la plus grande déviation enregistrable est obtenue pour une rotation de $1/100$ de radian du cadre du galvanomètre.

L'enregistreur photographique est constitué par un cylindre de diamètre 153 mm. et de longueur 200 mm. entraîné par un mouvement d'horlogerie qui lui fait faire une révolution en 1 heure. Une fente, qu'on peut obturer, laisse passer le rayon lumineux qui converge sur le papier photographique grâce à une lentille hémicylindrique. J'ai utilisé le papier photographique Kodak « recording paper » brillant, développé avec un révélateur donnant dur.

3. *Etude théorique du microcalorimètre.* — A. *Le microcalorimètre ne reçoit aucune autre énergie calorifique que celle due à l'agitation.* — La durée d'une mesure est inférieure à 1 heure. Pendant ce laps de temps, il est légitime d'admettre que la température extérieure Θ (température du liquide contenu dans le grand Dewar) varie linéairement avec le temps.

$$\Theta = \lambda + \mu t$$

λ et μ sont des constantes.

La température à l'intérieur du microcalorimètre est θ .

Les pertes de chaleur se font de l'intérieur vers l'extérieur puisque à partir de l'équilibre thermique, le microcalorimètre subit un échauffement dû à l'agitation uniforme. Cet échauffement est égal à :

$$P \cdot dt.$$

Les pertes de chaleur sont proportionnelles à l'écart de température entre l'intérieur et l'extérieur :

$$a(\theta - \Theta)dt.$$

L'équation générale du système est :

$$M.d\theta = Pdt - a(\theta - \Theta)dt.$$

M est la masse en eau de l'ensemble du calorimètre.

$d\theta$ l'accroissement de température compte tenu des pertes de chaleur.

Elle s'écrit :

$$M \frac{d\theta}{dt} + a\theta = P + a(\lambda + \mu t). \quad (1)$$

Par intégration, on obtient :

$$\theta = \frac{P}{a} + (\lambda + \mu t) - \frac{\mu M}{a} + Ae^{-\frac{a}{M}t}.$$

Ce qui peut s'écrire en tenant compte que :

$$\lambda + \mu t = \Theta$$

et :

$$E = a(\theta - \Theta) \quad (2)$$

(La proportionnalité de E à l'écart de température n'est valable que si ces écarts sont très petits, ce qui est le cas ici) :

$$E = aAe^{-\frac{a}{M}t} + \frac{\alpha P}{a} - \frac{\alpha \mu M}{a}. \quad (3)$$

D'autre part, le déplacement du spot h sur le papier photographique est lié à la f. é. m. E par la relation :

$$h = \beta E.$$

L'expérience montre qu'effectivement la courbe $h = f(t)$ a l'allure d'une courbe exponentielle quand le seul apport de chaleur est celui de l'agitation.

La fonction $f(t)$ est de la forme :

$$h = f(t) = C_1 e^{-\frac{a}{M}t} + C_2. \quad (4)$$

C_1 et C_2 étant 2 constantes.

Détermination du rapport $\frac{a}{M}$.

C'est la valeur de $\frac{a}{M}$ qui détermine l'allure de la courbe. Il est utile de connaître la valeur de ce rapport.

Supposons que l'agitation fonctionne depuis le temps $t = 0$ jus-

qu'au temps t_2 et que pendant le temps $t_1 - t_0$ le microcalorimètre reçoive une quantité de chaleur Q (voir fig. 6).

La courbe de E en fonction de t se divise en trois parties : OA, AB et BC.

Les parties OA et BC représentent le phénomène quand aucun apport de chaleur n'a lieu que celui dû à l'agitation. C'est l'équation (3) qui l'exprime. Cette équation n'est plus valable pour la partie AB qui correspond au dégagement de chaleur Q .

Soient (π_0) et (π_1) les pentes des tangentes à la courbe exponentielle en A et B.

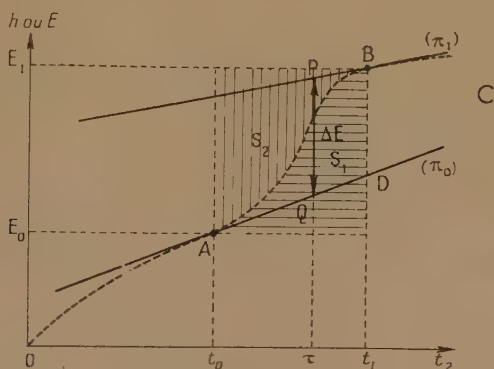


Fig. 6.

A l'instant t_0 on a :

$$E_0 = \alpha A e^{-\frac{a}{M} t_0} + \frac{\alpha P}{a} - \frac{\alpha \mu M}{a}$$

$$\pi_0 = \left(\frac{dE}{dt} \right)_{t_0} = -\frac{\alpha a}{M} A e^{-\frac{a}{M} t_0} = -\frac{a}{M} E_0 + \frac{\alpha P}{M} - \alpha \mu.$$

de même à l'instant t_1 , d'où :

$$\pi_0 - \pi_1 = \frac{a}{M} (E_1 - E_0)$$

et comme $h = \beta E$:

$$\frac{a}{M} = \beta \frac{\pi_0 - \pi_1}{h_1 - h_0}.$$

π_0 , π_1 , h_1 et h_0 sont mesurés sur l'enregistrement. β sera déterminé plus loin. On peut donc connaître $\frac{a}{M}$.

B. — *Le microcalorimètre reçoit de l'énergie due :*

a) à l'agitation ;

b) à une cause occasionnelle.

J'appelle W le dégagement de chaleur dû à une cause occasionnelle et θ_0 la température du système au début du dégagement W, θ_1 la température du système à la fin du dégagement W.

Ecrivons que la quantité de chaleur reçue par le système est égale aux quantités de chaleur qui se sont dégagées moins les pertes :

$$M(\theta_1 - \theta_0) = W + P(t_1 - t_0) - \alpha \int_{t_0}^{t_1} (\theta - \Theta) dt \quad (5)$$

sachant que :

$$E = \alpha(\theta - \Theta)$$

$$\Theta = \lambda + \mu t$$

l'équation devient finalement :

$$E_1 - E_0 = \frac{\alpha W}{M} + \frac{\alpha P}{M} (t_1 - t_0) - \alpha \mu (t_1 - t_0) - \frac{\alpha a}{M} \int_{t_0}^{t_1} (\theta - \Theta) dt. \quad (6)$$

En considérant la figure n° 6 on voit immédiatement que si $Dt_1 = y_1$:

$$y_1 = E_0 + \pi_0(t_1 - t_0)$$

et on peut écrire :

$$E_1 - E_0 = E_1 - y_1 + y_1 - E_0 = E_1 - y_1 + \pi_0(t_1 - t_0) \quad (7)$$

en combinant (6) et (7) il vient :

$$E_1 - y_1 = \frac{\alpha W}{M} + \frac{\alpha P(t_1 - t_0)}{M} - \alpha \mu (t_1 - t_0) - \pi_0(t_1 - t_0) - \frac{\alpha a}{M} \int_{t_0}^{t_1} (\theta - \Theta) dt \quad (8)$$

or :

$$\alpha \int_{t_0}^{t_1} (\theta - \Theta) dt = \int_{t_0}^{t_1} E dt$$

et :

$$\pi_0 = -\frac{aE_0}{M} + \frac{\alpha P}{M} - \alpha \mu.$$

(8) devient :

$$E_1 - y_1 = \frac{\alpha W}{M} - \frac{a}{M} \int_{t_0}^{t_1} (E - E_0) dt$$

$\int_{t_0}^{t_1} (E - E_0) dt$ est égale à l'aire S_1 de la figure 6 et enfin :

$$\frac{\alpha W}{M} = (E_1 - y_1) + \frac{a}{M} (\text{aire } S_1). \quad (9)$$

La relation (9) permet donc de connaître la quantité de chaleur W dégagée dans le microcalorimètre.

Tous les éléments du deuxième membre se déterminent à partir du document enregistré.

Quant au rapport $\frac{\alpha}{M}$ il se détermine en envoyant d'abord dans le microcalorimètre une quantité W_0 connue.

D'après (9) on voit que, au coefficient $\frac{\alpha}{M}$ près, W est égal à la longueur BD (fig. 6) additionnée d'un terme correctif $\frac{a}{M}$ (aire S_1).

Existe-t-il une verticale d'abscisse τ coupant les deux tangentes en A et B aux points P et Q telle que :

$$\frac{\alpha W}{M} = \overline{PQ}.$$

Le calcul permet de déterminer l'abscisse τ d'une telle verticale qui donne le résultat cherché sans correction. Soit $(\Delta E)_t$ la longueur PQ interceptée entre les deux tangentes par une verticale quelconque d'abscisse t . Dans ce calcul on prend pour origine des abscisses t_0 :

$$(\Delta E)_t = E_1 - E_0 - \pi_1(t_1 - t) - \pi_0 t.$$

Soit τ l'abscisse cherchée :

$$(\Delta E)_\tau = E_1 - E_0 + (\pi_1 - \pi_0) - \pi_1 t_1 \quad (10)$$

$$(\Delta E)_\tau = \frac{\alpha W}{M}. \quad (11)$$

Si on fait $t_0 = 0$, (6) devient :

$$E_1 - E_0 = \frac{\alpha W}{M} + \frac{\alpha P}{M} t_1 - \alpha \mu t_1 - \frac{a}{M} \int_0^{t_1} E dt \quad (12)$$

en combinant (10), (11) et (12) il vient :

$$\frac{\alpha P}{M} t_1 - \alpha \mu t_1 - \frac{a}{M} \int_0^{t_1} E dt + (\pi_1 - \pi_0)\tau - \pi_1 t_1 = 0$$

en tenant compte de la valeur de π_1 :

$$(\pi_1 - \pi_0) = \frac{a}{M} \int_0^{t_1} E dt - \frac{a}{M} E_1 t_1 \quad (13)$$

or :

$$\text{aire } S_1 = \int_0^{t_1} E dt - E_0 t_1$$

(13) devient :

$$(\pi_1 - \pi_0) = \frac{a}{M} S_1 + \frac{a}{M} (E_0 - E_1) t_1$$

$$(E_0 - E_1) t_1 = -\text{aire } (S_1 + S_2)$$

d'où :

$$(\pi_1 - \pi_0) = \frac{a}{M} (S_1 - S_1 - S_2)$$

$$\tau = -\frac{a}{M} \frac{S_2}{\pi_1 - \pi_0}$$

on a vu que :
$$\pi_0 - \pi_1 = \frac{a}{M} (E_1 - E_0)$$

donc :
$$\tau = \frac{S_2}{E_1 - E_0} = \frac{S_2 l_1}{(E_1 - E_0) l_1}$$

finalement :
$$\tau = \frac{S_2}{S_1 + S_2} t_1. \quad (14)$$

L'équation (14) définit la valeur de τ pour laquelle la longueur $\overline{PQ}$ sera telle que :

$$\overline{PQ} = \frac{\alpha}{M} W$$

toutes corrections comprises.

Dans l'équation (14) interviennent des aires qui sont, en général, d'une mesure délicate. Ici c'est un rapport d'aire qui intervient. J'ai adopté la méthode gravimétrique qui consiste à découper ces aires et à les peser, le rapport des masses est égal au rapport des aires.

4. Etude expérimentale. — A. Détermination du coefficient α . — La f. é. m. E. du thermocouple est liée à la différence de température $\theta - \Theta$ par :

$$E = \alpha(\theta - \Theta).$$

α est le nombre de μV développés par le thermocouple pour une différence de température de $1^\circ C$.

Cette expression de E signifie aussi que la f. é. m. E est directement proportionnelle à la différence de température entre les deux branches du thermocouple. Cette hypothèse n'est valable que pour de très faibles écarts de température, ce qui est le cas ici.

Les fils d'alliages B. T. E. et C. T. E. avec lesquels j'ai construit le thermocouple donnent une f. é. m. :

$$60 \mu V/^\circ C \text{ entre } 10^\circ \text{ et } 20^\circ C.$$

Le thermocouple comprend 104 soudures réparties dans les deux branches.

La valeur théorique de α est :

$$\alpha_{th.} = 52 \times 60 = 3\,120 \mu V/^\circ C.$$

La valeur expérimentale de α peut se déterminer à partir de la relation :

$$\frac{\alpha W}{M} = \Delta h.$$

M est la masse calorifique totale qui se compose de deux termes :

1° La masse calorifique du liquide occupant un volume de 200 cm^3 , soit m ,

2° La masse calorifique du microcalorimètre et des organes immergés, soit N .

On a donc :

$$\frac{\alpha W}{\Delta h} = N + m.$$

N est inconnue, mais s'élimine en faisant deux mesures avec deux liquides différents.

L'expérience consiste à dégager dans le microcalorimètre une chaleur W connue, et de mesurer la valeur Δh correspondante lorsque le microcalorimètre contient successivement le même volume de deux liquides de masse calorifique nettement différente.

En prenant l'eau et le benzène :

$$m_1 = 200$$

$$m_2 = 200 \times 0,881 \times 0,407 = 71,7$$

$$\alpha = \frac{\frac{m_1 - m_2}{W_1 - W_2}}{\frac{h_1}{h_2}}.$$

L'expérience donne :

$$\alpha_{\text{exp.}} = 2\,548 \mu\text{V}/^\circ\text{C}.$$

Il est à noter que $\alpha_{\text{th.}} > \alpha_{\text{exp.}}$. Ceci est dû au fait que les soudures du thermocouple ne sont pas rigoureusement à la même température que le liquide. En effet les soudures sont séparées du liquide par la paroi de verre du tube à l'intérieur duquel elles sont logées et par l'épaisseur de la couche de vernis isolant.

D'autre part, la différence de température entre les deux branches du thermocouple est diminuée par l'effet de conductibilité le long des 104 fils.

B. « Rendement » du microcalorimètre. — Il pourrait être utile de définir le « rendement » d'un microcalorimètre par le rapport :

$$R = \frac{\alpha_{\text{exp.}}}{\alpha_{\text{th.}}}$$

qui donne un nombre caractéristique de la construction de l'appareil.

Ici le « rendement » est égal à :

$$R = \frac{2\,548}{3\,120} = 0,82.$$

Cette notion de « rendement » pourrait servir à l'étude de la construction de microcalorimètres présentant les conditions optima de fonctionnement.

C. Contrôle de l'appareil. — Pour savoir si des mesures peuvent être valablement faites avec l'appareil construit, il faut s'assurer de contrôles fondamentaux :

1° Proportionnalité de la déviation du spot h à la chaleur dégagée dans le microcalorimètre.

2° Proportionnalité de la déviation du spot h à la durée de chauffage, lorsque l'énergie calorifique dégagée est due à un effet Joule.

3° Indépendance de la mesure et du temps que met une même énergie calorifique à se dégager.

Au moyen d'un courant d'intensité constante qui parcourt la résistance immergée pendant des temps variables, des quantités de chaleur variables ont été dégagées dans le microcalorimètre :

Energie calorifique joules	Déviation du spot mm.	Durée de chauffage sec.
2,72	18,0	300
3,85	31,3	410
5,44	41,0	600
6,81	50,5	750

Le graphique n° 7 indique la déviation du spot h en fonction de l'énergie calorifique dégagée W .

Le graphique n° 8 indique la déviation du spot h en fonction du temps de chauffage.

Le graphique n° 9 a été obtenu en envoyant dans le microcalorimètre une même énergie calorifique : 5,42 joules, par effet Joule en faisant varier l'intensité du courant d'alimentation de telle sorte que la durée de chauffage soit de 600, 740, 937 et 1 224 secondes. Le graphique montre que la déviation du spot h reste constante.

D. *Sensibilité. Fidélité. Précision.* — Le potentiomètre Mec type SK a une sensibilité de $1/10$ de μV .

Une variation de $0,1 \mu V$ correspond à une variation de température de :

$$\Delta\theta = \frac{\Delta E}{\alpha} = \frac{0,1}{2\,548} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C.}$$

D'autre part, $1 \mu V$ correspond à un déplacement du spot enregistré photographiquement de 3,1 mm ($\beta = 3,1$).

La plus petite variation Δh du spot observable est $0,1$ mm.

A un $\Delta h = 0,1$ mm. correspond :

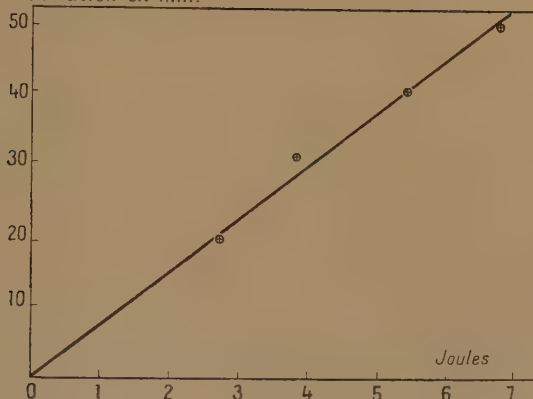
$$\frac{4 \cdot 10^{-1} \times 0,1}{3,1} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C.}$$

La sensibilité est donc de $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C.}$

Pour mesurer une variation d'enthalpie d'immersion, il faut opérer en deux temps :

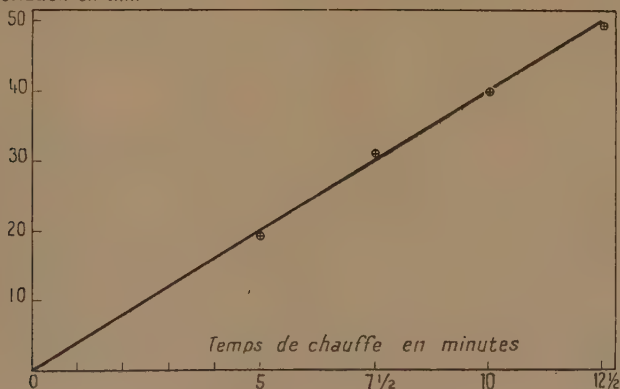
1° *Etalonnage.* — Consiste à dégager dans le microcalorimètre une

Δh déviation en mm.



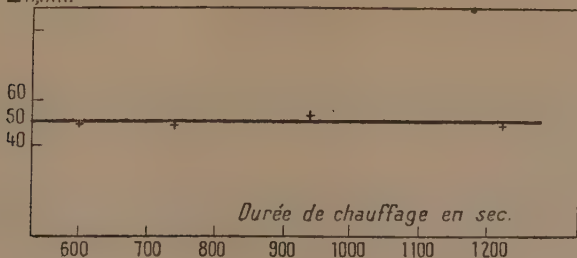
Graphique n° 7. — Contrôle du micro-calorimètre. Proportionnalité entre la mesure et la quantité de chaleur.

Δh
déviation en mm



Graphique n° 8. — La quantité de chaleur dégagée est proportionnelle au temps de chauffage.

$\Delta h, mm$



Graphique n° 9.

chaleur W_0 connue et à mesurer le déplacement du spot h_0 correspondant.

Cette opération doit être exécutée avant chaque immersion (c'est-à-dire avant chaque cassure de l'ampoule contenant la poudre) car si semblables que soient les ampoules, elles peuvent différer d'équivalent calorifique. D'autre part, la quantité d'une même poudre varie d'une mesure à une autre. Enfin, si la nature de la poudre change, sa capacité calorifique change également.

2° *Mesure proprement dite.* — Il convient :

1° De mesurer les longueurs h de façon très précise ; j'ai adopté un pied à coulisse qui donne le $1/10$ de millimètre.

2° De s'assurer de la fidélité de l'appareillage, en particulier de la stabilité du zéro du galvanomètre. C'est une difficulté qu'il m'a fallu surmonter. Différentes méthodes ont été essayées, qui ont conduit à un résultat satisfaisant :

a) remplacement du fil de suspension de l'équipage du galvanomètre par un ruban métallique ;

b) diminution de l'angle de rotation maximum de l'équipage ;

c) isolement thermique du galvanomètre et des fils des connexions ;

d) mise au même potentiel électrique de la masse du galvanomètre et de l'enveloppe métallique du potentiomètre.

Je signale que :

1° La mise à la terre de ces deux organes, par l'intermédiaire d'une conduite d'eau, a été à l'opposé du but cherché. Des perturbations si importantes furent constatées que toute mesure était impossible.

2° L'isolement des fils du thermocouple et des fils du courant de chauffage doit être soigné. Un isolement qui paraissait suffisant a provoqué des perturbations dans le circuit du thermocouple au moment de la fermeture et de l'ouverture du circuit de chauffage.

Si j'appelle W_1 l'énergie calorifique produite par l'immersion de la poudre, et h_1 la déviation correspondante du spot :

$$W_1 = W_0 \frac{h_1}{h_0}$$

on a vu que :

$$\begin{aligned} W_0 &= e i t \\ h &= \beta E. \end{aligned}$$

Avant de faire le calcul d'erreur il faut préciser le coefficient β :

Le coefficient β est égal à $\frac{h}{E}$, c'est la déviation du spot enregistré correspondant à 1 μV .

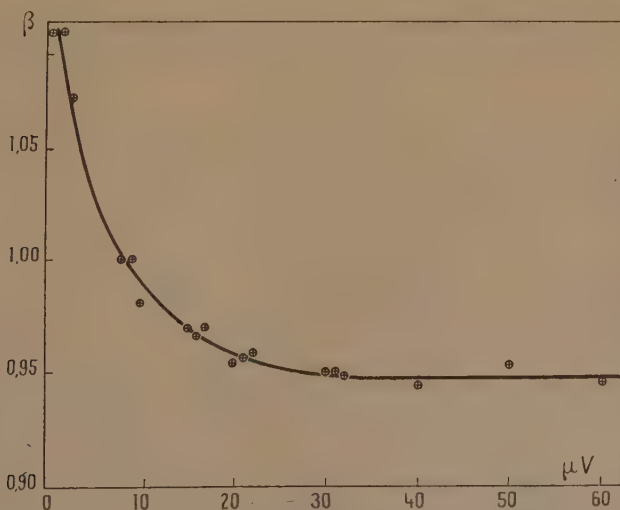
Si, au moyen du potentiomètre, je crée dans le circuit du galvanomètre des f. é. m. variables de 0 à 60 μV la mesure correspondante de h permettra de calculer β .

Les résultats figurent dans le tableau suivant :

F. é. m. μV	Déviatiou du spot mm.	$\beta = \frac{h}{E}$
1	1,1	1,1
2	2,2	1,1
3	3,2	1,07
8	8	1
9	9	1
10	9,8	0,98
15	14,55	0,97
16	15,45	0,987
17	16,5	0,97
20	19,1	0,955
21	20,1	0,957
22	21,1	0,958
30	28,5	0,95
31	29,45	0,95
32	30,3	0,948
40	37,8	0,944
50	47,6	0,952
60	56,6	0,944

et le graphique n° 10 explicite $\beta = f(E)$, en prenant une grande échelle pour les ordonnées.

Le coefficient β n'est pas rigoureusement constant.



Graphique n° 10.

Remarque I. — Ces mesures ont été faites avant que le système d'amplification de la déviation du spot par double réflexion ait été monté et le fil de suspension changé, aussi toutes les valeurs de β doivent être multipliées par le coefficient 3,26.

Remarque II. — Au cours d'un enregistrement, le potentiomètre reste en une position fixe. L'erreur qui peut entacher β peut être éliminée si dans les deux opérations : étalonnage, mesure, le potentiomètre reste à la même position.

La précision des mesures est déterminée par le calcul d'erreur :

$$\frac{\Delta W_1}{W_1} = \frac{\Delta(eit)}{eit} + \frac{\Delta h_1}{h_1} + \frac{\Delta h_0}{h_0}.$$

J'ai calculé précédemment $\frac{\Delta(eit)}{eit} = \frac{1}{1000}$.

D'autre part, en général, on choisit :

$$h_1 = h_0$$

et l'erreur sur h_1 est la même que sur h_0 donc :

$$\frac{\Delta h_1}{h_1} = \frac{\Delta h_0}{h_0}$$

d'où :

$$\frac{\Delta W_1}{W_1} = \frac{1}{1000} + \frac{2\Delta h}{h}.$$

La précision des mesures dépend donc principalement de la précision obtenue sur h :

$$\Delta h = 0,3 \text{ mm.}$$

$$h = 20 \text{ mm. environ (souvent davantage)}$$

d'où :

$$\frac{\Delta W_1}{W_1} = \frac{3,1}{100}.$$

En toute rigueur le calcul devrait être conduit de la façon suivante :
Puisque h est déterminé par τ et que :

$$\frac{\Delta h}{h} = (\pi_1 - \pi_0) \frac{\Delta \tau}{\tau}$$

et :

$$\frac{\Delta \tau}{\tau} = \frac{\Delta S_2}{S_2} + \frac{\Delta(S_1 + S_2)}{S_1 + S_2} + \frac{\Delta t_1}{t_1}$$

on aura :

$$\frac{\Delta h}{h} = (\pi_1 - \pi_0) \left(\frac{\Delta S_2}{S_2} + \frac{\Delta(S_1 + S_2)}{S_1 + S_2} + \frac{\Delta t_1}{t_1} \right)$$

mais en remplaçant les symboles par leurs valeurs, on trouve pour $\frac{\Delta h}{h}$ une valeur inférieure à celle trouvée dans le premier mode de calcul à cause de la petite valeur de $(\pi_1 - \pi_0)$.

La précision des mesures de variation d'enthalpie d'immersion est donc supérieure à 4 o/o.

5. Mesures. — a) *Substances examinées.* — Les mesures de la variation d'enthalpie d'immersion de différents solides pulvérulents ont été faites en utilisant l'eau distillée comme liquide d'immersion et en opérant à 16° C.

J'ai choisi l'eau car ce liquide peut être obtenu facilement à un très grand état de pureté. Il possède l'avantage d'avoir des constantes physiques connues avec précision. Enfin c'est un liquide polaire. Les valeurs des mesures sont plus grandes avec l'eau qu'avec un liquide non polaire.

Le choix des solides pulvérulents a été arrêté en considération du degré de pureté :

Ce sont :

Graphite.
ZnO.
Verre.
TiO₂ (R. P.).
TiO₂ (anatase).

b) *L'immersion se fait-elle correctement ?* — Le problème qui se pose est de savoir si l'immersion de la poudre se fait totalement ou si des amas de grains de poudre se forment, empêchant l'enrobage par le liquide.

En ce qui concerne les poudres non dégazées, il est difficile de répondre avec certitude. Cependant un fait plaide en faveur de la bonne immersion : c'est la reproductibilité des mesures :

Exemples :

I. — La poudre de graphite a donné :

Essai 1	0,210
Essai 2	0,206
Essai 3	0,203

en joule par gramme. L'écart extrême est de 3,5 o/o ce qui est en accord avec la valeur que j'ai donnée de la précision des mesures.

II. — L'oxyde de zinc calciné est insoluble dans l'eau. Les résultats numériques de chaleur d'immersion confirment cette insolubilité. En effet, s'il y avait solubilité, si petite soit-elle, l'effet calorifique serait très supérieur.

Essai 1	0,460 j./g.
Essai 2	0,464 j./g.

En ce qui concerne les poudres dégazées, je montrerai que l'immersion se fait bien, et même que le mouillage est complet.

c) *La cassure de l'ampoule.* — Une autre objection qui se pose est celle de savoir si la cassure de l'ampoule dans le sein du liquide et l'entrée de l'eau, par aspiration dans l'ampoule contenant la poudre, provoque un effet calorifique. Je ne suis pas arrivé à le mettre, expérimentalement, en évidence.

Un calcul approximatif montre que l'effet de surface intérieure de l'ampoule est négligeable.

La surface intérieure d'une ampoule est, en moyenne, d'environ 400 cm². Si, en première approximation, j'assimile cette surface de verre à une surface d'eau, la variation d'enthalpie d'immersion sera de l'ordre :

$$400 \times 119 = 5.10^{-3} \text{ joule,}$$

valeur négligeable devant les valeurs mesurées.

d) *Poudres non dégazées.* — Les mesures sur poudres non dégazées sont :

Substance	Joule/gramme
Graphite : 1	0,210
2	0,206
3	0,203
ZnO : 1	0,460
3	0,464
TiO ₂ (R. P.)	0,185
TiO ₂ (anatase).	0,51
Verre	0,25

e) *Dégazage.* — Les phénomènes de surface sont très influencés par la présence d'impuretés, même à l'état de trace, car c'est aux surfaces et interfaces qu'elles se fixent de préférence.

Pour travailler sur des surfaces propres, j'ai entrepris de dégazer la surface des poudres examinées.

L'appareil utilisé est représenté figure 11.

L'effet du dégazage est d'augmenter considérablement la valeur de la variation d'enthalpie d'immersion.

Exemple :

Surface	Graphite	TiO ₂ (R. P.)
Non dégazée.	0,206	0,185
55 h. à 320° $p = 10^{-2}$ mm.	0,72	3,22

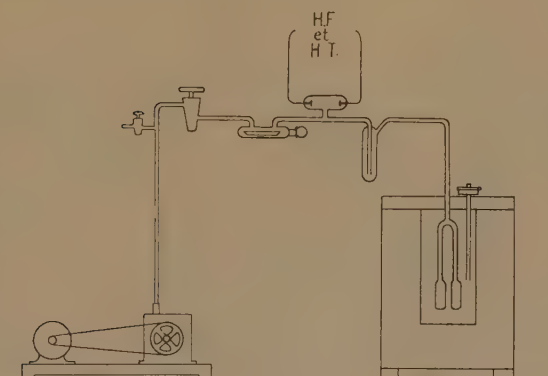


Fig. 11. — L'appareil à dégazer comprend :

- Une pompe à vide donnant 10^{-2} mm. Hg;
- Un voyant alimenté en HT (1500 V.) ou en HF;
- Un piège à air liquide;
- Un four électrique régulé.

f) *Oxyde de titane, variété anatase.* — C'est sur un échantillon de TiO₂ variété anatase que j'ai le plus développé cette étude.

Les photographies montrent que les grains sont formés d'ellipsoïdes voisins de la sphère (Planches I et II).

Cette poudre peut être chauffée jusqu'à 500° C. sans modification de ses caractères. Le point de fusion de TiO₂ anatase est voisin de 1500° C. Il existe à 642° C. un point de transformation réversible de la forme β en α . Il est donc prudent de se limiter à 500°.

Il a été possible de suivre l'évolution de l'état de surface de cet échantillon au cours de différents traitements de dégazage.

Le tableau suivant illustre cette affirmation.

	Joule/g.	Ergs/cm ²
Non dégazé	0,51	48
15 h. à 16° $p = 10^{-2}$ mm. Hg .	1,25	118
55 h. à 320° $p = 10^{-2}$	4,26	400
17 h. à 10° dont 6 h. 35 à 500° .	5,06	478
16 h. à 500° $p = 10^{-2}$	5,18	490

Des résultats numériques de variation d'enthalpie d'immersion exprimés en joules/gramme n'ont qu'une valeur relative. Le renseignement énergétique absolu est donné par des résultats exprimés en joules ou ergs par centimètre carré de surface solide (dernière colonne du tableau précédent).

Dans ce but l'aire de la poudre de TiO_2 anatase a été mesurée par quatre voies différentes.

1° A partir des clichés réalisés avec le microscope électronique de la Compagnie Saint-Gobain, j'ai calculé l'aire spécifique de la poudre en assimilant des grains à des sphères solides de densité 3,9 :

$$\text{aire} = 12 \text{ m}^2/\text{g.}$$

2° Cette même détermination faite par les soins de l'Institut Français du Pétrole a donné :

$$\text{aire} = 9,6 \text{ m}^2/\text{g.}$$

3° Et une mesure d'aire par adsorption d'azote à basse température :

$$\text{aire} = 10,9 \text{ m}^2/\text{g.}$$

4° D'après les mesures de variation d'enthalpie d'immersion que j'ai faites sur surface propre :

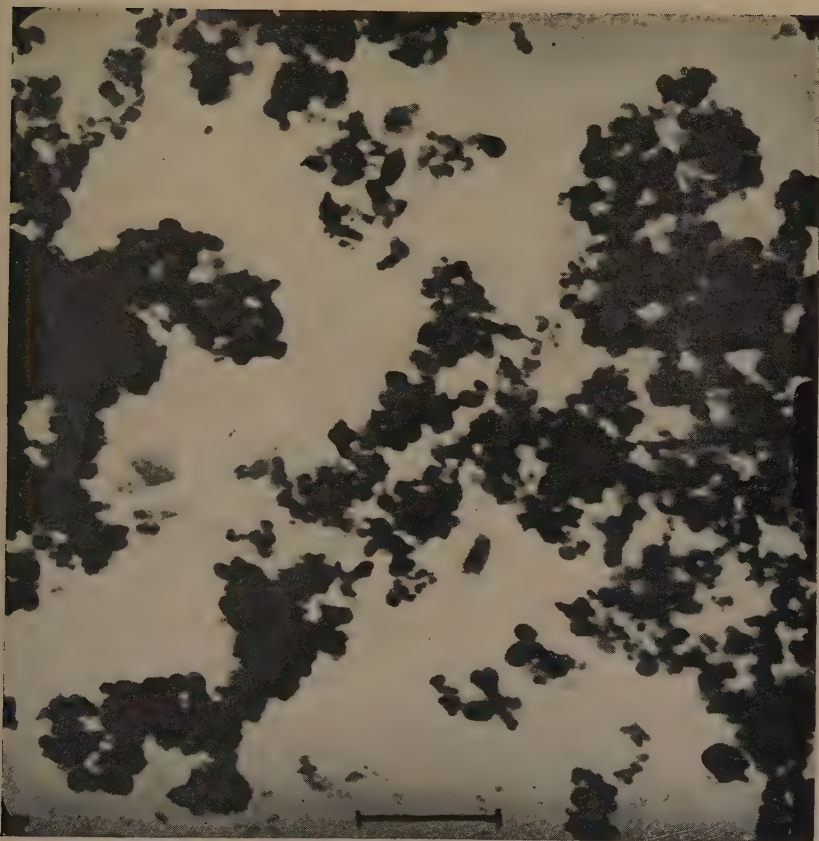
$$\text{aire} = 10 \text{ m}^2/\text{g.}$$

La moyenne de ces quatre déterminations est :

$$10,6 \text{ m}^2/\text{g.}$$

C'est en tenant compte de cette valeur de l'aire que la troisième colonne du tableau précédent a été calculée.

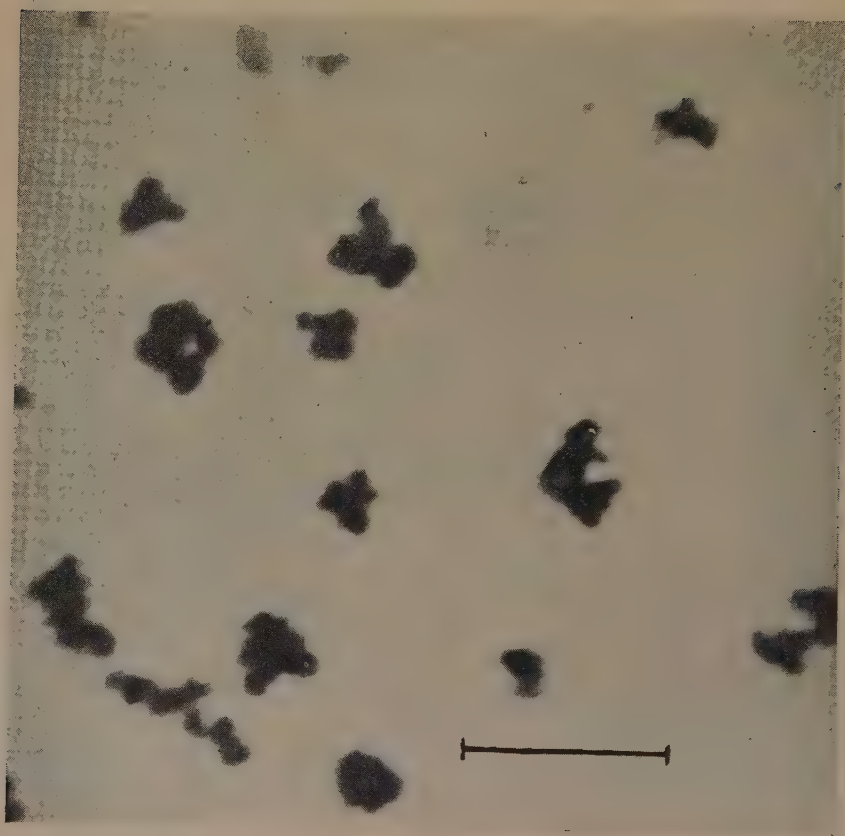
TiO_2 anatase.



Grossissement : 19.000.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

TiO_2 anatase



Grossissement : 27.000

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

CHAPITRE III

Théorie de l'immersion.

1. **Energie de surface.** — A. *Fluides.* — Un fluide ne possède une énergie de surface qu'à partir du moment où il existe sous un état suffisamment condensé. Un gaz n'a pas d'énergie de surface. L'équipartition de l'énergie dans un gaz fait que rien ne distingue une molécule au sein du volume d'une molécule au voisinage d'une paroi.

Considérons le cas du liquide. Nos connaissances sur l'état liquide ne sont pas définitives. Cf. E. Darmon (36). Beaucoup de théories s'affrontent. Certaines ne tiennent aucun compte des forces entre molécules et appliquent aux liquides la statistique des gaz ; d'autres introduisent des ondes pour remplacer l'effet thermique.

La théorie qui explicite le mieux la loi de force entre molécules est celle de Lennard-Jones et Devonshire (83). La molécule du liquide est supposée être dans une cage formée des molécules voisines et est toujours soumise à leur champ.

Quoi qu'il en soit des hypothèses sur l'état liquide, une molécule peut être considérée comme libre de se déplacer par des mouvements de translation et de rotation.

A l'intérieur d'un volume de liquide, chaque molécule est entourée de toutes parts d'autres molécules ; elle est ainsi soumise à des attractions dans toutes les directions de l'espace. En moyenne, pour une période de temps relativement longue par rapport aux périodes vibratoires, l'attraction de n'importe quelle molécule est uniforme dans toutes les directions. Cf. N. K. Adam (1).

En surface, les conditions sont très différentes. Les molécules sont attirées vers l'intérieur et de chaque côté par leurs voisines. Mais il n'existe aucune attraction extérieure au volume du liquide pour compenser l'attraction vers l'intérieur. Chaque molécule en surface est soumise à une forte attraction vers l'intérieur, perpendiculaire à la surface par raison de symétrie.

Ce champ de force est mis en évidence par ce qu'on appelle la tension superficielle.

La tension superficielle peut se définir énergétiquement, comme l'ont montré L. Brillouin (21 bis) et F. Michaud (98).

L'énergie interne U est fonction de deux extensités indépendantes : la surface σ et l'entropie S :

$$dU = \gamma \cdot d\sigma + T dS.$$

γ et T sont les facteurs d'équilibre correspondant respectivement à σ et à S .

La tension superficielle est la dérivée partielle de l'énergie interne par rapport à la surface à entropie constante :

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_s.$$

Si on retranche des deux membres de l'équation fondamentale la différentielle du produit $T \cdot S$, on obtient :

$$d(U - TS) = \gamma d\sigma - SdT.$$

γ et T sont fonction l'un de l'autre ; si nous opérons à température constante γ reste constant.

On a :

$$\gamma = \left[\frac{\Delta(U - T \cdot S)}{\Delta \sigma} \right]_T.$$

La tension superficielle est l'accroissement de l'énergie libre correspondant à une augmentation de surface unité à température constante.

Tension superficielle et énergie libre sont deux aspects d'une même réalité. Dans le système c. g. s. le même nombre en dynes par centimètre (tension superficielle) exprime en ergs par centimètre carré l'énergie de surface du liquide.

C'est le travail qu'il faut dépenser pour extraire, depuis le sein du liquide jusqu'à sa surface, une quantité de molécules nécessaire pour créer une unité de surface.

Inversement, une surface liquide qui disparaît par le retour de molécules de la surface vers l'intérieur *libère* de l'énergie.

Dans un liquide, l'énergie de surface est une grandeur constante en tous points de la surface. La liberté de mouvement des molécules du liquide les unes par rapport aux autres, assure la liberté de passage de la surface vers l'intérieur et réciproquement et l'uniformisation de la valeur de l'énergie de surface pour des conditions de température et de pression déterminées.

Il existe deux formes d'énergie de surface :

1° L'énergie libre, dont la définition a été exprimée plus haut.

2° L'énergie totale, égale à la somme de l'énergie libre et de la chaleur latente de surface. Lord Kelvin (74) en a donné l'expression thermodynamique :

$$U = \gamma - T \frac{\partial \gamma}{\partial T}.$$

B. *Solide*. — Par analogie avec l'état liquide on suppose qu'il existe pour le solide une énergie de surface. Cette hypothèse se conçoit aisément : les atomes ou ions qui constituent le solide et qui se trouvent à la surface sont soumis à un champ d'attraction non compensé et normal à la surface. Il existe plusieurs méthodes de mesure de la tension superficielle d'un solide. Il n'y en a pas de satisfaisante ainsi que le fait remarquer N. K. Adam (1), p. 177.

La notion d'énergie de surface solide appelle quelques remarques. Dans un solide, les atomes ou groupes d'atomes sont relativement fixes les uns par rapport aux autres. Des oscillations sont permises autour de positions d'équilibre, mais toute possibilité d'échange entre la surface et l'intérieur, et *vice versa*, est prohibée.

Il existe une sorte d'anisotropie de l'énergie dans la masse du solide, et par voie de conséquence en surface. Dans un cristal il y a des plans d'énergie moindre : ce sont les plans de clivage.

Rappelons qu'un des facteurs qui détermine si un plan cristallographique est un plan de clivage est son énergie de surface qui est l'énergie par unité de surface nécessaire pour séparer le cristal suivant ce plan. Cf. F. Seitz (126), p. 96.

Une estimation de l'énergie de surface du mica a été obtenue par Obreimoff (101) en mesurant l'énergie nécessaire pour cliver un cristal.

H. Freundlich (52) indique :

Gypse. . . .	1 050 dynes/cm.
BaSO ₄ . . .	1 300 dynes/cm.

Les calculs basés sur les théories de l'état solide montrent que les énergies de surface solide sont beaucoup plus grandes que celles des liquides ainsi que l'a établi B. E. Dent (39) et d'autres (62) (84).

En faveur de l'irrégularité des valeurs de l'énergie du solide, il faut rappeler que toutes les tentatives de calcul, sur des bases énergétiques, des propriétés mécaniques du solide telles que la cohésion, la charge de rupture, le cisaillement, etc..., ont conduit à des valeurs beaucoup trop élevées qui ne sont même pas de l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales.

Si avec Polanyi (111) on admet que les forces interatomiques entre deux plans de séparation du cristal sont importantes pour une distance d'environ :

$$l = 10 \text{ \AA}$$

une valeur de la force de rupture sera donnée par :

$$F = \frac{2\gamma}{l}$$

où γ est l'énergie de surface par unité d'aire du cristal.

Pour ClNa, $\gamma = 147 \text{ ergs/cm}^2$ environ, ce qui conduit à une valeur de F :

$$F = 300.10^7 \text{ dynes/cm}^2.$$

Les valeurs observées sont environ 100 fois plus petites.

Il existe une énergie de surface pour le solide, c'est un fait qui se manifeste de nombreuses façons ; je n'entends pas le mettre en doute,

mais l'analogie avec la tension superficielle du liquide paraît hasardeuse à cause des différences qui existent entre les deux états.

Est-il légitime de représenter cette grandeur par l'expression :

$$E_s = \gamma_s - T \frac{\partial \gamma_s}{\partial T}$$

par analogie avec l'énergie totale de surface liquide ? C'est pour le moins douteux. .

2. Théorie classique de l'immersion. — a) *Exposé.* — Dans la première partie : Historique, j'ai exposé les tentatives successives d'explication de l'effet Pouillet : phénomène calorifique qui accompagne l'immersion d'un solide dans un liquide.

La théorie actuellement admise, et de ce fait classique, de la chaleur d'immersion, a été dégagée par D. H. Bangham, R. I. Razouk, Hock, W. D. Harkins et leurs collaborateurs.

L'immersion d'une surface solide propre dans un liquide pur conduit à la disparition de la surface solide et à la formation d'une interface solide-liquide. La disparition de la surface solide libère entièrement l'énergie totale de surface solide. La formation de l'interface solide-liquide absorbe une quantité d'énergie égale à l'énergie d'interface. L'aire d'interface est égale à l'aire de la surface solide impliquée dans l'immersion. Le phénomène énergétique est directement proportionnel à cette aire.

Le microcalorimètre mesure la variation d'enthalpie du système. Cette variation d'enthalpie est égale à la variation d'énergie interne du système.

Ceci s'écrit :

$$\Delta H = \sigma \left\{ \left[\gamma_s - T \left(\frac{\partial \gamma_s}{\partial T} \right)_p \right] - \left[\gamma_{sl} - T \left(\frac{\partial \gamma_{sl}}{\partial T} \right)_p \right] \right\}. \quad (1)$$

σ est l'aire du solide.

γ_s énergie libre de surface solide.

$\left(\frac{\partial \gamma_s}{\partial T} \right)_p$ chaleur latente de surface solide à pression constante.

γ_{sl} énergie d'interface solide-liquide.

$\left(\frac{\partial \gamma_{sl}}{\partial T} \right)_p$ chaleur latente d'interface solide-liquide à pression constante.

Il est à noter qu'une surface solide propre signifie une surface solide ne tenant adsorbée aucune molécule étrangère. Une surface solide n'est, en général, propre qu'après un traitement convenable qui a eu pour effet de la dégazer complètement.

Ce résultat peut être obtenu en chauffant le solide pulvérulent sous vide. La température de chauffage est limitée à la conservation de la

poudre dans son état initial, c'est-à-dire qu'il ne faut ni fondre, ni ramollir, ni agglomérer les grains.

Si la surface solide n'est pas propre, mais est contaminée par adsorption de gaz ou de vapeur, l'énergie de surface solide passe de la valeur :

$$\gamma_s - T \frac{\partial \gamma_s}{\partial T}$$

à la valeur inférieure :

$$\gamma_{sa} - T \frac{\partial \gamma_{sa}}{\partial T}$$

en notant Sa la surface solide ayant adsorbé des molécules étrangères.

La variation d'enthalpie correspondant à l'immersion d'une telle surface solide est :

$$\Delta H = \sigma \left[\left(\gamma_{sa} - T \frac{\partial \gamma_{sa}}{\partial T} \right) - \left(\gamma_{sl} - T \frac{\partial \gamma_{sl}}{\partial T} \right) \right] \quad (2)$$

et W. D. Harkins (61 bis) écrit que la différence des variations d'enthalpie correspondant à l'immersion d'une surface propre et d'une surface souillée est :

$$\gamma_s - \gamma_{sa} - T \left(\frac{\partial \gamma_s}{\partial T} - \frac{\partial \gamma_{sa}}{\partial T} \right)_{p, \sigma}$$

b) *Hypothèses implicites*. — Les relations (1) et (2), qui constituent le fondement de la théorie classique de la chaleur d'immersion, impliquent un certain nombre d'hypothèses qu'il faut expliciter :

A. — 1° L'interface solide-liquide possède une énergie propre qui est supposée essentiellement analogue à l'énergie de surface liquide.

2° L'énergie d'interface solide-liquide est une grandeur définie, de valeur constante indépendante de l'aire impliquée.

3° La formation d'une interface solide-liquide absorbe de l'énergie. Inversement sa disparition libère de l'énergie.

B. — 1° L'énergie de surface solide est une grandeur définie, de valeur uniforme en tous points de la surface.

2° L'énergie de surface solide est entièrement libérée par immersion.

C. — Pour une même surface solide propre, plus l'énergie interfaciale sera grande, plus petite sera la variation d'enthalpie.

c) *Les succès*. — La théorie classique explique un certain nombre de phénomènes bien établis.

1° La proportionnalité de ΔH à la masse pour un solide pulvérulent dans un même état de division,

ou proportionnalité de ΔH à la surface solide pour un même couple solide-liquide.

2° La variation d'enthalpie diminue quand la surface solide n'est pas propre.

3° L'aire d'une surface solide entièrement tapissée de molécules du liquide pur dans lequel aura lieu l'immersion, peut être mesurée en valeur absolue comme l'avait prévu Gore en 1893 et comme l'ont réalisé W. D. Harkins et G. Jura.

Une conséquence de cette théorie est la proportionnalité de la variation d'enthalpie à l'aire quelle que soit l'aire.

En effet, dans l'expression de la variation d'enthalpie :

$$\Delta H = \sigma \left[\left(\gamma_s - T \frac{\partial \gamma_s}{\partial T} \right) - \left(\gamma_{sL} - T \frac{\partial \gamma_{sL}}{\partial T} \right) \right]$$

ou pour simplifier l'écriture :

$$\Delta H = \sigma (E_s - E_{sL})$$

en posant :

$$E_s = \gamma_s - T \frac{\partial \gamma_s}{\partial T}$$

$$E_{sL} = \gamma_{sL} - T \frac{\partial \gamma_{sL}}{\partial T}$$

tous les termes sont des grandeurs bien définies pour des conditions de température et pression, et sont indépendants de σ .

Si nous considérons une surface solide σ propre et un liquide pur, l'immersion de cette surface solide dans le liquide pur entraînera une variation d'enthalpie :

$$\Delta H_1 = \sigma \cdot (E_s - E_{sL}).$$

Si nous considérons la même surface solide σ mais souillée par une quantité de molécules du liquide pur, telle qu'elle soit entièrement recouverte, et qu'à la surface solide σ soit substituée une surface liquide σ , l'immersion de cette surface dans le liquide pur entraînera une variation d'enthalpie égale à :

$$\Delta H_0 = \sigma \cdot E_L$$

en posant :

$$E_L = \gamma_L - T \frac{\partial \gamma_L}{\partial T} = \text{énergie totale de surface du liquide.}$$

Si, maintenant, nous considérons les cas d'immersion de la même surface solide σ recouverte de quantités variables de molécules du liquide pur, les variations d'enthalpie correspondant à ces différentes immersions seront comprises entre ΔH_0 et ΔH_1 .

Appelons f la fraction de l'unité de surface solide recouverte de molécules du liquide.

L'application de la théorie classique prévoit que la relation entre ΔH et f sera linéaire,

En effet, la variation d'enthalpie pour la fraction f de surface solide sera :

$$\delta H_0 = f \cdot E_L$$

et pour la fraction complémentaire $1 - f$ de surface solide elle sera :

$$\delta H_1 = (1 - f)(E_s - E_{sL}).$$

Pour l'immersion de l'unité de surface solide on aura :

$$\delta H_0 + \delta H_1 = f E_L + (1 - f)(E_s - E_{sL})$$

et pour l'immersion de la surface solide σ :

$$\Delta H = \sigma[(E_s - E_{sL}) + f(E_L + E_{sL} - E_s)]$$

ou :

$$\Delta H = \sigma(A + fB).$$

L'expérience montre que la relation $\Delta H = F(f)$ n'est pas linéaire.

e) *Confrontation avec l'expérience.* — W. D. Harkins (61) a fait des mesures microcalorimétriques de chaleur d'immersion d'une poudre de TiO_2 (variété anatase) ayant adsorbé des quantités croissantes de molécules d'eau depuis zéro jusqu'à la saturation.

Les résultats sont rapportés dans les colonnes 1 et 2 du tableau suivant :

1	2	3
Eau adsorbée mg.	ΔH observée (rgs/cm ²)	f
0	512	0
0,548	399	0,027
0,953	366	0,048
1,68	289	0,084
1,99	279	0,1
2,60	210	0,13
3,15	190	0,16
3,68	172	0,18
4,95	142	0,25
5,86	139	0,29
8,66	127	0,43
11,86	125	0,59
14,20	122	0,71
saturation 20	119	1

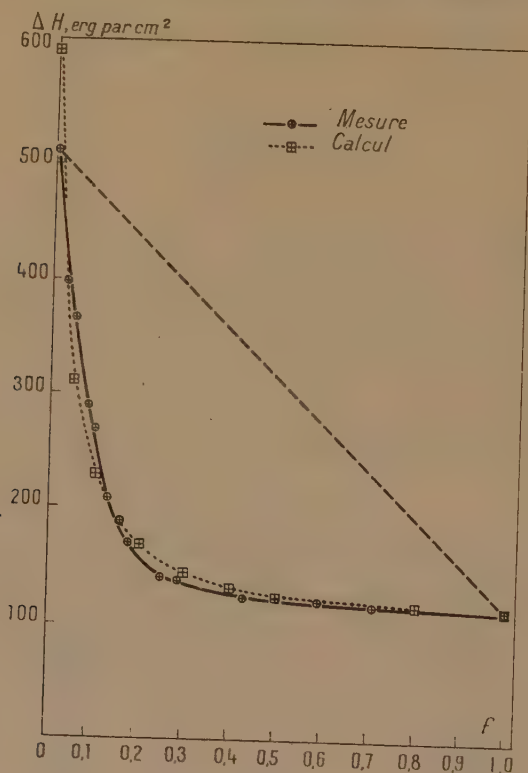
Dans la colonne 3 j'ai porté f fraction de surface solide recouverte de molécules du liquide. f varie de 0 à 1.

Le graphique n° 1 construit en portant en abscisses f et en ordonnées ΔH montre que les points ne se placent pas suivant la droite

(trait discontinu) que prévoit la théorie exposée, mais suivant une courbe (trait plein) qui s'en écarte fortement.

f) *Déficience de la théorie classique.* — Il existe entre ΔH et f une relation non linéaire qui met en lumière les limites de la théorie admise.

Pour expliquer ce résultat expérimental, il faut examiner les hypothèses impliquées par la théorie admise et juger de leur valeur.



Graphique n° 1.

A. — Il n'est pas légitime d'assimiler une interface solide-liquide à une surface liquide. Il existe une différence essentielle entre ces deux réalités.

En effet, la *formation* d'une surface liquide par extraction de molécules du sein du liquide vers la surface, s'accompagne d'une *absorption* d'énergie égale, pour l'unité d'aire, à l'énergie de surface du liquide.

Un liquide tend spontanément à donner à sa surface la forme géo-

métrique d'aire minimum. Les molécules en surface sont soumises à un champ de force qui tend à faire passer le système d'un niveau d'énergie E_1 à un niveau d'énergie E_2 inférieur. L'état 2 correspond à un état statistiquement plus stable.

D'autre part, considérons la *formation* d'une interface solide-liquide : dans l'état initial, le système est formé d'une surface solide et d'un liquide pur, la surface solide étant isolée du liquide et de sa vapeur. L'état final est obtenu par un processus adiabatique par lequel la surface solide est immergée dans le liquide. L'état final est statistiquement plus stable que l'état initial. Il y a *libération* d'énergie.

En conséquence :

1° L'interface solide-liquide ne peut pas être assimilée, du point de vue énergétique, à une surface liquide. L'énergie d'interface solide-liquide ne peut pas être représentée par l'expression :

$$\gamma_{SL} = T \frac{\partial \gamma_{SL}}{\partial T}.$$

2° Rien n'autorise à admettre que l'énergie d'interface solide-liquide soit une grandeur constante en tous points de la surface et pour toute valeur de l'aire.

3° L'expression de la variation d'enthalpie d'immersion d'un système formé d'un solide pulvérulent et d'un liquide doit rendre compte de la libération d'énergie due à la formation de l'interface solide-liquide.

G. N. Lewis et M. Randall (86) ont établi l'expression de la variation d'enthalpie due à l'adsorption d'un gaz par une surface solide :

$$\Delta H = \Delta F + T \Delta S$$

puisque ΔF et ΔS sont < 0 , ΔH doit être < 0 (Ils comptent négativement l'énergie libérée). Ceci signifie que le processus d'adsorption est exothermique et vient confirmer le point de vue que j'expose.

B. — 1° Il est légitime de penser avec N. K. Adam (1), p. 177 et F. Seitz (126), p. 16 que l'énergie de surface des solides n'est pas uniforme en tous les points de la surface. Il existe des emplacements d'attraction privilégiée.

2° L'énergie de surface solide n'est pas entièrement libérée par immersion.

En effet, les molécules du liquide pur qui viennent recouvrir la surface solide lors de l'immersion ne possèdent pas un champ de force d'intensité comparable à celle du champ de force du solide et susceptible de le compenser.

Cette hypothèse est confirmée par le fait que si l'énergie de surface solide était entièrement libérée, les valeurs expérimentales de la variation d'enthalpie d'immersion seraient très supérieures à celles

observées puisque l'énergie de formation de l'interface solide-liquide est aussi une énergie libérée.

Par exemple :

L'immersion d'une surface propre de BaSO_4 dans H_2O provoque une variation d'enthalpie d'immersion observée égale à 490 ergs/cm^2 .

Or, l'énergie de surface de BaSO_4 est de l'ordre de 1300 ergs/cm^2 .

Si l'énergie de surface solide était entièrement libérée, on aurait :

$$-\Delta H = -1300 - I$$

I étant l'énergie d'interface solide-liquide. Cette valeur de ΔH est très supérieure à la valeur expérimentale.

C. — Les molécules polaires ont un champ de force plus grand que les molécules non polaires. Les phénomènes d'absorption orientée des molécules polaires mis en évidence en particulier par J. J. Trillat (138 et 139) corroborent cette affirmation.

L'énergie d'interface solide-liquide polaire sera plus grande que celle du couple solide-liquide non polaire.

D'après la théorie classique, la variation d'enthalpie, lors de l'immersion d'une même surface solide, sera plus petite avec le liquide donnant une grande énergie d'interface puisque ΔH est la différence de l'énergie de surface solide et de l'énergie d'interface.

On observe le contraire. Les liquides polaires donnent de grandes valeurs de la variation d'enthalpie d'immersion.

g) *Domaine de validité de la théorie classique.* — Mais, comment se fait-il que la théorie admise donne une expression erronée de la variation d'enthalpie, et plus particulièrement de l'énergie d'interface solide-liquide et cependant explique certains résultats expérimentaux ?

La théorie exposée dit que la variation d'enthalpie d'immersion est proportionnelle à l'aire du solide.

Ceci est vérifié dans les deux seuls cas où la surface solide est parfaitement propre ou entièrement recouverte de molécules du liquide. Hors des deux cas extrêmes, les résultats de l'expérience ne sont pas explicables.

L'écart entre la théorie et l'expérience n'est pas surprenant car l'expression de ΔH est la différence de deux termes dont le premier est très mal connu et le deuxième totalement inconnu.

3. Nouvelle conception du phénomène. — J'ai montré que la théorie actuellement admise de l'immersion donnait une vue limitée du phénomène, une expression erronée de l'énergie d'interface solide-liquide et aucune explication satisfaisante de l'expérience de W. D. Harkins exposée plus haut.

Une analyse critique du phénomène m'a permis d'énoncer des

hypothèses qui conduisent à une représentation en harmonie avec toutes les connaissances acquises.

Il faut maintenant décrire le mécanisme de formation de l'interface solide-liquide et donner l'expression de la variation d'enthalpie d'immersion.

a) *Schéma du phénomène.* — Une surface solide cristalline ne se présente pas comme un plan, mais comme une succession « d'accidents de terrain », présentant des arêtes, des creux, etc...

Elle peut se caractériser par une grande irrégularité, à l'échelle moléculaire. A cette irrégularité géométrique s'ajoute la répartition discontinue de la matière. On conçoit donc que tous les emplacements de la surface ne soient pas identiques du point de vue énergétique. L'énergie de surface est influencée en particulier par le rayon de courbure.

Dans ces conditions, une surface solide non poreuse peut être représentée par une surface possédant des emplacements où l'énergie de surface est beaucoup plus grande qu'aux alentours.

Lorsque des molécules étrangères se présenteront, elles seront adsorbées d'abord par ces emplacements actifs, et l'énergie de surface solide résultante sera rapidement diminuée par la neutralisation de ces emplacements actifs.

Si j'immerge une telle surface solide unité ayant adsorbé quelques molécules du liquide, la variation d'enthalpie d'immersion décroîtra rapidement avec les premières molécules adsorbées. Il faudra un « nettoyage » très complet de la surface pour atteindre la valeur de la variation d'enthalpie d'immersion du solide dans le liquide.

Il faut compléter ce schéma qualitatif par une expression quantitative du phénomène.

Je pose que, si f est la proportion de surface unité « tapissée » de molécules étrangères adsorbées, la loi de saturation des emplacements actifs est de la forme :

$$y = \frac{Af}{B + f}.$$

A et B sont deux constantes ayant une signification physique :

A est en relation avec le nombre des emplacements actifs.

B est la valeur de f pour laquelle la moitié des emplacements actifs est saturée.

Cette expression est de la forme de l'équation bien connue de Langmuir (79), qui a été établie pour exprimer l'adsorption gazeuse par une surface solide. Elle s'établit en écrivant l'équilibre des vitesses de fixation et de départ des molécules adsorbées.

b) *Justification de l'emploi de la formule de Langmuir.* — Une question se pose : est-il légitime d'appliquer ici l'équation de Langmuir ?

Si la formule de Langmuir représente correctement le phénomène, il n'y a pas à justifier son utilisation.

Cependant, je signale que :

1° Cette formule a été étendue par J. Perrin (109) à l'adsorption en solution, pour le cas de la réaction réversible entre les molécules du corps dissous et les molécules en surface de l'adsorbant (19), ce qui est une généralisation assez éloignée des hypothèses initiales d'établissement de la formule.

2° Un des succès les plus marquants de la formule de Langmuir a été son application à l'adsorption de vapeurs d'oxyde nitreux et d'éthylène sur le charbon de bois par Mc Bain et Britton (91).

3° Les mesures de F. J. Wilkins (151) d'adsorption d'argon, d'azote et d'oxygène par des feuilles de platine lisse à basse température et à basse pression s'accordent très bien avec la formule de Langmuir.

4° C. Kemball et E. K. Rideal (75) ont montré que l'adsorption de vapeur de substances non polaires sur une surface de mercure pouvait être représentée par l'équation de Volmer, qui tient compte essentiellement de la mobilité des molécules. Mais Fowler et Guggenheim (51) ont établi que l'équation de Langmuir est applicable aux molécules adsorbées en des points définis et sans interaction les unes sur les autres.

Il semble légitime, dans le cas de surface solide, de supposer que les molécules adsorbées sont fixées sans déplacement possible en des emplacements actifs, les « elementary scapes » de Langmuir, qui caractérisent l'énergétique de la surface considérée.

5° Dans leur étude sur la nature de l'ion hydrogène, et pour expliquer le phénomène de passage de l'hydrogène à travers le fer, E. Darmon (35) et G. Sutra (34) ont appliqué cette formule.

Elle rend bien compte des résultats expérimentaux (131). La légitimité de son emploi s'impose, bien que là encore le phénomène soit très éloigné des conditions d'établissement de la formule.

c) *Expression de la variation d'enthalpie d'immersion ΔH .* — Considérons une surface solide d'aire unité (fig. 12) dont une fraction f est recouverte de molécules du liquide d'immersion.

L'énergie d'interface solide-liquide qui serait égale à E_{SL} si la surface solide était parfaitement propre est diminuée d'une quantité égale par hypothèse à :

$$\frac{A.f}{B+f}.$$

Que se passe-t-il lors de l'immersion ?

1° La fraction d'aire f « tapissée » de molécules du liquide (a) par rapprochement d'autres molécules du liquide (b) libère une énergie, par disparition de la surface liquide d'aire f , égale à l'énergie totale de surface du liquide soit :

$$-fE_L.$$

2° La fraction d'aire $1 - f$ de surface solide propre va libérer l'énergie de formation de l'interface solide-liquide soit :

$$-(1 - f)\left(E_{SL} - \frac{Af}{B + f}\right).$$

La variation d'enthalpie d'immersion d'une telle surface sera :

$$-\Delta H = -fE_L - (1 - f)\left(E_{SL} - \frac{Af}{B + f}\right)$$

si je pose $Y = |\Delta H|$:

$$Y = fE_L + (1 - f)\left(E_{SL} - \frac{fA}{B + f}\right).$$

Avant immersion :

(a) molécules du liquide « tapissant » l'aire f de la surface solide unité.

Après immersion :

(b) partie du liquide qui se fixe sur la partie « souillée » de la surface solide.

(c) partie du liquide qui se fixe sur la partie propre de la surface solide.

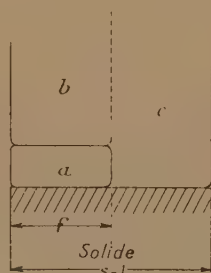


Fig. 12.

La courbe expérimentale (graphique n° 1, page 56) montre que :

$$\frac{dY}{df} \text{ est toujours négatif pour } 0 < f < 1$$

et s'annule pour $f = 1$.

Dérivons Y par rapport à f :

$$\frac{dY}{df} = E_L - E_{SL} + A \frac{f^2 + 2fB - B}{(B + f)^2}$$

d'où :

$$E_{SL} = E_L + \frac{A}{B + 1}.$$

L'expression de Y ne comporte donc que deux constantes indépendantes.

d) *Représentation graphique.* — Si la surface solide est souillée de molécules d'eau et que le liquide d'immersion soit de l'eau :

$$E_L = 119 \text{ ergs/cm}^2.$$

Si on prend : $A = 500$ $B = 0,04$

E_{SL} est alors égal à 600.

Tableau des résultats.

f	ΔH calculé	ΔH mesuré
0	600	512
0,05	311	350
0,1	231	250
0,2	170,5	165
0,3	147	136
0,4	135	126
0,5	128	124
0,8	122	120
1	119	119

Ce tableau et le graphique n° 1 montrent le bon accord entre le calcul et la mesure.

La courbe construite avec les éléments du calcul (trait pointillé) suggère quelques remarques :

1° $B = 0,04$ signifie que pour $f = 0,04$ la moitié des emplacements actifs sont occupés par des molécules adsorbées par la surface solide.

2° $A = 500$ signifie que 500 est en relation avec le nombre de ces emplacements actifs.

3° $E_{SL} = 600$ laisse penser que la valeur expérimentale pour $f = 0$ soit 512 est entachée d'une erreur par défaut qui tient au fait de la grande difficulté, pour ne pas dire peut-être l'actuelle impossibilité, de dégazer totalement une surface solide.

e) *Nature de l'interface.* — Nous avons dégagé une expression de l'énergie d'interface solide-liquide :

$$I = E_{SL} - \frac{A f}{B + f}$$

dans laquelle E_{SL} représente l'énergie d'interface maximum qui intervient si la surface est parfaitement propre.

Le terme $\frac{A f}{B + f}$ est la diminution de l'énergie d'interface correspondant à la « souillure » progressive de la surface solide.

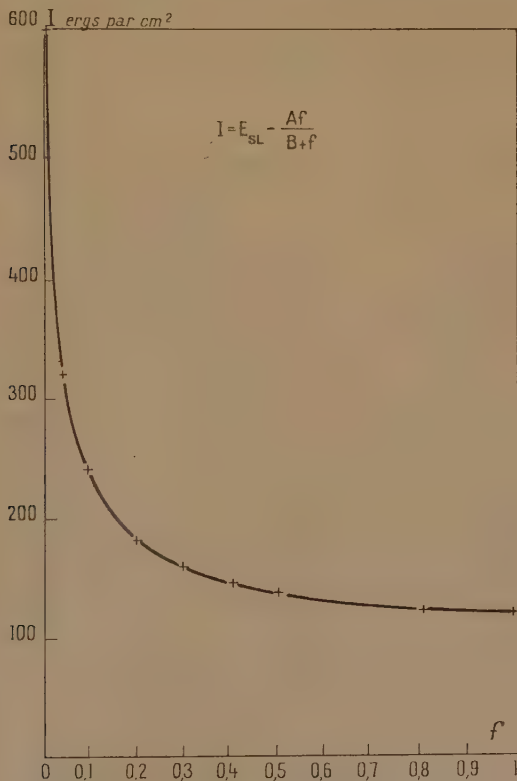
Exprimer I en fonction de f proportion de surface « tapissée » de molécules adsorbées est en accord avec les conclusions de Wilkins (150) qui recommande, d'après des arguments de mécanique statistique, de calculer la chaleur d'adsorption en tenant compte de la fraction de surface couverte et non de la quantité de surface.

Le graphique n° 2 montre la variation de I :

$$I = E_{SL} - \frac{Af}{B+f}$$

pour $A = 500$, $B = 0,04$ quand f varie de 0 à 1.

La signification physique de cette courbe est que la décroissance de l'énergie d'interface est très rapide à partir des premières molé-



Graphique n° 2.

cules adsorbées qui se fixent sur les emplacements actifs de la surface solide et en altèrent complètement le caractère énergétique.

Que peut-on dire du terme E_{SL} de l'expression de l'énergie d'interface I ?

E_{SL} n'est vraisemblablement pas une fonction simple de plusieurs grandeurs que nous pensons être :

l'énergie totale de surface solide ;
 l'énergie totale de surface liquide ;
 la compressibilité du liquide ;
 la température ;
 la pression.

1° *L'énergie totale de surface solide.* — J'ai dit plus haut que toute l'énergie totale de surface n'est pas libérée par immersion, cependant il est certain qu'elle intervient. En effet, si elle n'intervenait pas, les variations d'enthalpie d'immersion de différents solides, dans un même liquide, exprimés en ergs par centimètre carré, seraient égales.

Ce n'est pas le cas, par exemple, comme l'a montré W. D. Harkins (61) :

ΔH pour l'immersion dans H_2O à $25^\circ C$.

BaSO ₄	490 ergs/cm ²
TiO ₂	520 »
Si	580 »
SiO ₂	600 »
ZrO ₂	600 »
SnO ₂	680 »
ZrSiO ₄	850 »
Graphite	175 »

2° *L'énergie totale de surface liquide.* — Il en est de même pour l'énergie totale de surface liquide. Si elle n'intervenait pas les ΔH d'immersion d'un même solide dans différents liquides seraient égales.

A partir des résultats de W. D. Harkins (64) j'ai établi le tableau suivant :

ΔH d'immersion de TiO₂ à $25^\circ C$.

Liquides	ΔH	Energie totale de surface liquide
Eau	520 ergs/cm ²	120 ergs/cm ²
Alcool éthylique	500 »	50 »
Acétate d'éthyle	360 »	60 »
Alcool butylique	350 »	50 »
Nitrobenzène	280 »	80 »
CCl ₄	240 »	60 »
Benzène	150 »	70 »
Isooctane	105 »	50 »

Ce tableau montre que l'énergie totale de surface liquide n'intervient pas de façon simple dans le terme E_{SL} .

3° *La compressibilité du liquide.* — Dans sa « théorie du potentiel » M. Polanyi (112) définit le potentiel d'adsorption en un point près de l'adsorbant par le travail exécuté par les forces d'adsorption pour amener une molécule de la phase gazeuse à ce point.

Ce travail est conçu comme un travail de compression et son expression mathématique est donnée par l'équation :

$$E_i = \int_{\delta x}^{\delta i} V dp$$

où E_i est le potentiel d'adsorption en un point où la densité de la substance adsorbée est δi , δx est la densité de la phase gazeuse et $V = \frac{M}{\delta}$, M est la masse moléculaire de l'adsorbat.

L'intégration est difficile car l'équation d'état du gaz adsorbé est inconnue. L'auteur admet certaines approximations. En particulier, il suppose d'abord que le liquide est incompressible, puis il fait une correction de compressibilité. Berenyi (15) l'a établie empiriquement.

La correction de compressibilité est difficile à calculer car il faut supposer arbitrairement une certaine distribution du potentiel dans l'espace d'adsorption et une certaine valeur pour E_0 potentiel d'adsorption à la surface de l'adsorbant. Mc Bain et Britton (91) ont réfuté la théorie du potentiel par une preuve expérimentale. Il a été établi que leurs résultats ne condamnent pas la théorie de Polanyi mais sont en accord avec elle.

Goldmann et Polanyi (56) ont modifié la théorie du potentiel pour tenir compte des idées modernes. La théorie mécanique du quantum et des interactions moléculaires ne reconnaît pas l'existence de forces agissant à grande distance de la surface de l'adsorbant et attirant plusieurs couches de molécules adsorbées. Ils ont substitué une représentation unimoléculaire sans altérer les aspects quantitatifs de la théorie.

En 1928, H. Zeise (156) a comparé la théorie de Polanyi à celle de Langmuir en utilisant les résultats de Miss Homfray (69), Titoff (136) et Richardson (121). Sa conclusion est que les résultats expérimentaux cadrent mieux avec l'équation de Langmuir.

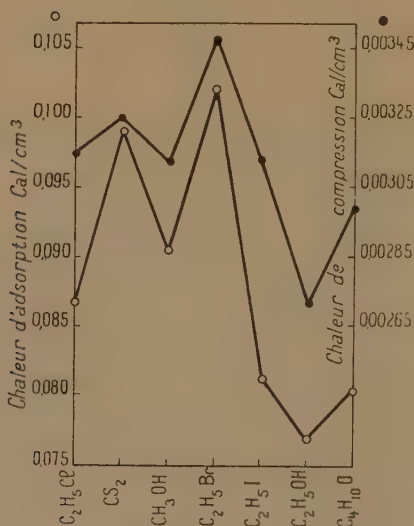
D'autre part, S. Brunauer (25), p. 235, signale que pour obtenir un ordre de grandeur des forces d'attraction Lamb et Coolidge ont comparé les chaleurs d'adsorption avec les chaleurs de compression de plusieurs liquides. Il donne les résultats pour 7 liquides de 20 à 80° C. jusqu'à 12 000 atm.

Le parallélisme entre ces deux grandeurs milite en faveur de l'influence de la compressibilité des liquides sur l'adsorption et par voie

de conséquence, sur la variation d'enthalpie d'immersion. Graphique n° 3.

Goldmann et Polanyi (56) ont montré que seulement une partie de la chaleur d'adsorption est due à la chaleur de compression.

4° *Température et pression.* — En ce qui concerne l'influence de la température et de la pression, il suffit de la signaler pour mémoire. En général on travaille à pression atmosphérique et à température constante.



Graphique n° 3.

4. **Conclusion.** — La conclusion de ce chapitre est que le raisonnement thermodynamique a permis d'établir une expression de l'énergie d'interface :

$$I = \sigma \left(E_{SL} - \frac{Af}{B + f} \right)$$

dans laquelle σ est égal à l'aire impliquée,

f est la proportion d'aire souillée,

A et B, deux constantes dont nous avons vu la signification physique.

$$E_{SL} = F(E_s, E_L, C, T, p)$$

(fonction compliquée de l'énergie totale de surface solide, énergie totale de surface liquide, compressibilité du liquide, température, pression, qui reste à préciser),

et de proposer une nouvelle expression de la variation d'enthalpie d'immersion :

$$-\Delta H = -\sigma \left[f E_L + (1-f) \left(E_{sL} - \frac{A f}{B+f} \right) \right]$$

qui rend compte de tous les phénomènes observés jusqu'à présent.

CONCLUSION

1. Le mouillage.

Les relations de Neumann . . . $\gamma_{12} + \gamma_{13} \cos \theta = \gamma_{23}$

De Dupré . . . $W = \gamma_{23} + \gamma_{13} - \gamma_{12}$

Et de Young . . . $W = \gamma_{13} (1 + \cos \theta)$

(les indices 1 et 2 s'appliquent à 2 liquides ou à un liquide et un solide; l'indice 3 à l'air. W est l'énergie d'adhésion θ angle de contact) sont en accord avec l'expérience en ce qui concerne 2 liquides.

Dans le cas d'un solide et d'un liquide, la variation de la tension d'interface avec la contamination de la surface, explique peut-être les écarts notables entre la théorie et l'expérience.

L'angle de contact d'un liquide sur une surface solide plane varie de façon importante suivant les auteurs. Ce n'est pas une grandeur bien définie. Il existe 2 valeurs extrêmes correspondant aux cas où le liquide avance ou recule sur la surface solide.

D'autre part, l'angle de contact dépend du volume de la goutte de liquide, sauf dans le cas particulier où $\theta = 90^\circ$. De plus, la représentation classique de l'équilibre d'une goutte d'un liquide sur une surface solide plane horizontale, défie les lois de la mécanique, comme le remarque R. Morlock (98 bis).

Le tableau suivant donne les valeurs extrêmes de l'angle de contact de l'eau pure sur différentes substances :

Substances	Maximum	Minimum
Magnétite	80°8	21°7
Pyrite	80,8	25,5
Chalco-pyrite	87	37
Molybdénite	62,5	12,6
Carbonate de chaux	85,5	39,6
Quartz	54,5	19,5
Galène	73,0	35,0
Blende	81,0	47,0
Marcassite	85,5	56,5
Verre	39,5	33,0

D'après H. L. Sulman (130).

Le tableau suivant illustre la divergence des résultats suivant les expérimentateurs :

Angles de contact de gouttes d'eau pure.

Expérimentateur	Galène	Blende	Spath fluor	Calcaire	Quartz	Talc
Sulman (130)	35-75°	—	—	39-85	19-85	—
Schranz (124)	70-75	71-72	—	45	55-58	— (c)
Weustenfeld (147)	45-60	30-60	20-40	20	20	— (c)
Luyken et Bierbrauer (90)	81	77	76	43	36	— (a)
Rehbinder (119)	47 (a)	46 (b)	—	10 (c)	10 (d)	69-77 (e)
Eschenbach, Petersen et Pöpperle (46)	70-75	79-82	87-91	67-81	45-48	81-87 (a)

(a) (b) (c) face polie ; (d) face brute ; (e) face cristalline.

2. L'aggrégation de poudres. — La tendance à l'aggrégation de solides pulvérulents incorporés à certains liquides s'explique dans une certaine mesure par l'état de surface du solide.

En effet, 2 grains solides de surface parfaitement propre ne peuvent s'agglomérer dans les conditions normales de température et de pression, car les surfaces solides ne peuvent venir suffisamment près l'une de l'autre pour qu'interviennent les énergies de surface. Les surfaces solides peuvent se « contacter » en des points, jamais suivant une surface, à cause de l'irrégularité des surfaces solides à l'échelle moléculaire.

Par contre, des molécules étrangères (gaz ou vapeur) qui se fixent aux points de plus grande activité énergétique des surfaces solides, peuvent servir de pont entre les grains. Des amas peuvent se former qui empêchent le liquide de « mouiller » la surface solide.

Ces forces de cohésion entre grains solides sont, bien entendu, très inférieures à la cohésion du solide. L'expérience montre d'ailleurs que ces amas de grains sont détruits par écrasement.

Inversement la dispersion d'un solide pulvérulent dans un liquide, serait facilitée par le « nettoyage » de la surface du solide.

On conçoit aisément que le processus : dégazage poussé, suivi d'immersion dans un liquide, pourrait servir à préparer des échantillons destinés au microscope électronique.

Cette méthode a l'avantage sur celle qui utilise des agents de dispersion, de ne modifier en rien la surface du solide.

3. Le dégazage. — C'est un fait d'expérience que le dégazage d'une surface solide n'est pas une fonction linéaire du temps. Le volume de gaz enlevé par unité de temps décroît rapidement et un dégazage total est une opération difficile à réaliser, surtout pour de grandes surfaces : solides pulvérulents.

Ce fait confirme les idées que j'ai développées sur l'énergie d'interface solide-liquide.

L'expression que j'ai proposée pour rendre compte de la variation d'enthalpie d'immersion d'une surface solide à différents degrés de « propreté », si elle est correcte, permet de se dispenser d'un dégazage total pour connaître la valeur de l'énergie d'immersion d'une surface parfaitement propre. En effet, il suffit de connaître une partie suffisante de la courbe $\Delta H = F(f)$ pour définir les constantes A et B.

On comprend pourquoi il est si difficile de dégazer totalement une surface solide.

Les premières molécules étrangères adsorbées sont les plus difficiles à extraire (par l'action simultanée de la chaleur et du vide) car ce sont elles qui se sont fixées sur les emplacements actifs de la surface solide.

Puisque la formation d'une interface solide-liquide libère de l'énergie, conformément au principe de Le Chatelier, un abaissement de température favorise cette formation.

Inversement, une élévation de température favorise la destruction de l'interface solide-liquide, donc le dégazage.

La pratique courante du dégazage utilise l'action combinée de la chaleur et du vide. L'action du vide est de soustraire les molécules désorbées à l'action de la surface. Le vide seul ne dégaze que très peu. L'agent actif du dégazage est la température ainsi que le montrent mes résultats numériques sur le TiO_2 anatase.

4. Mouillage préférentiel. — La connaissance de la variation d'enthalpie d'immersion d'un solide pulvérulent de surface propre dans plusieurs liquides, permet de savoir par quel liquide un solide se laissera plus aisément mouiller.

Le mouillage est un caractère d'un couple solide-liquide donné plutôt qualitatif (40), je l'ai dit en commençant. La variation d'enthalpie d'immersion permet de chiffrer le mouillage.

Le classement par variations d'enthalpie d'immersion croissantes donnera l'ordre de préférence de plus en plus grand de la surface solide pour les liquides considérés.

D'autre part, considérons un liquide A qui contient une petite quantité d'un liquide B miscible à A. Si la variation d'enthalpie d'immersion d'une surface solide est celle du couple solide-liquide B il s'ensuit que des deux liquides, le liquide B mouille préférentiellement le solide.

5. Mesure de l'aire d'un solide pulvérulent. — Je cite cette utilisation pour mémoire car j'ai déjà exposé, page 17, la méthode de W. D. Harkins et G. Jura (65).

6. Energétique de surface. — La méthode permet de connaître un renseignement difficile à préciser dans l'état de nos connaissances des phénomènes de surface, sur la nature énergétique de la surface.

Je précise ma pensée par un exemple :

L. de Brouckère (49 *bis*), pp. 136-137, cite le cas de 3 échantillons de BaSO_4 qui diffèrent par le signe de la charge qu'ils prennent au contact de l'eau pure et par leurs propriétés adsorbantes. La différence entre les deux types de cristaux n'est pas due à l'empoisonnement de la surface par un excès de réactif précipitant. Ces deux types donnent des roentgénogrammes identiques à ceux de la barytine naturelle.

La différence réside donc uniquement dans la couche superficielle.

Des mesures de variation d'enthalpie d'immersion permettraient de préciser nos connaissances de leur « état » de surface.

De nombreux exemples tirés de la pratique industrielle pourraient être cités :

Tout carbon-black n'est pas propre à renforcer le caoutchouc (127) (106).

Le comportement variable des pâtes céramiques à la cuisson (80) et (81).

Les irrégularités de dispersion des pigments dans les peintures (92) (32) (23) (155).

7. Champ d'application de la méthode. — Les possibilités d'application sont très nombreuses. Tous les phénomènes, toutes les réactions, toutes les fabrications où interviennent des solides pulvérulents pourraient être étudiés par la variation d'enthalpie d'immersion des systèmes solide-liquide.

Dans la partie historique, j'ai cité les phénomènes qui ont déjà reçu un début d'étude : charbon, lubrification, sols et terres, constante diélectrique, métallurgie des poudres, pigments, renforcement du caoutchouc.

Il est certain que la liste pourrait être complétée. Par exemple par la catalyse, le frittage, la corrosion, le béton, la flottation, la céramique, la peinture.

Cette énumération n'a pour but que de montrer la fécondité de la méthode microcalorimétrique. Son véritable domaine est la connaissance des surfaces et des « états » de surface.

BIBLIOGRAPHIE

1. N. K. ADAM. — *The physics and chemistry of surfaces*, 3^e éd., Oxford Univ. Press. London, Humphrey Milford (1941).
2. A. O. ALLEN, A. KNOLL, L. W. RYAN et C. MURRAY. — The theoretical and practical aspects of wetting dans *Protective and Decorative Coatings*, vol. 4. J. J. Mattiello. New-York, John Wiley and Sons Inc., 2^e éd., 1946.
3. AMAGAT. — *C. R.*, 1893, **116**, 946.
4. K. ANDRESS et E. BERL. — *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1926, **122**, 81.
5. D. H. ANDREWS. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 1287.
6. F. A. ASKEW, N. S. JACKSON, O. GATTY et J. H. WOLFENDEN. — *Journ. Chem. Soc. London*, 1934 [2, **137**, 1362].
7. W. BACHMANN et C. BRIEGER. — *Koll. Zeitsch.*, **36** [Ergänzungsband, Zsigmondy, *Festschrift*, 1925, **142**].
8. D. H. BANGHAM et R. I. RAZOUK. — *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, 1459-1463; *Proc. Roy. Soc. London, A*, 1938, **166**, 572-586; et aussi R. I. RAZOUK. *Ph. D. Thesis*, Le Caire, 1939.
9. F. BARRY et E. P. BARRETT. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 3088.
10. F. E. BARTELL et E. G. ALMY. — *Journal Phys. Chem.*, 1932, **36**, 475, 985.
11. F. E. BARTELL et Y. FU. — *Colloid Symposium Annual* (7th Colloid Symposium Monograph), éd. John Wiley and Sons, New-York, 1930, 7, 135.
13. BEDAUX. — *Cours de mesures*. Paris, fasc. 1, 23.
14. BELLATI. — Sul Calore svolto Nei bagnare le polveri. *Atti del. R. Ist. Veneto*, 1900, **8**, parte seconda, 931.
15. BERENYI. — *Z. Phys. Chem.*, 1923, **105**, 55.
16. ROBERT BERTHON. — *Thèse Nancy*, 1933.
17. BLAKE. — *Ind. Eng. Chem.*, 1932, **24**, 1288.
18. J. DE BOER et J. CUSTERS. — *Zeits. Phys. Chem.*, B, 1934, **25**, 225.
19. A. BOUTARIC. — Les phénomènes d'adsorption en milieu liquide. *La Revue Scientifique*, n° 3207, avril 1942.
20. G. E. BOYD et W. D. HARKINS. — The energy of immersion of cristalline powder in water and organic liquids. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, mai 1942, **64**, 1190.
21. G. E. BOYD et W. D. HARKINS. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1188.
- 21 bis. LÉON BRILLOUIN. — *Journ. Phys.*, 1938 [7], **9**, 462.
22. F. E. BROWNE et J. H. MATHEWS. — In *Colloid Chemistry* de J. Alexander, vol. 1, 456, New-York, 1926.
23. O. J. BROWN jr et W. R. SMITH. — *Ind. Eng. Chem.*, 1942, **34**, 352 354.
24. S. BRUNAUER. — *The adsorption of gases and vapours*, vol. 1, 1944, p. 239. London Oxford Univ. Press.
25. S. BRUNAUER. — *The adsorption of gases and vapours*, vol. 1, Physical adsorption. Princeton Univ. Press, 1945.

26. N. A. DE BRUYNES. — *Journ. Sci. Inst.*, n° 2, févr. 1947, **24**, 29.
27. H. BURSTIN et J. WINKLER. — *Zeitsch. Chemie u. Chem. Technologie der Brennstoffe*, 1929, **10**, Heft 7.
28. CANTONI. — *Rendi Conti del R. Istituto Lombardo*, 1866, **8**, 135.
29. P. CHAPPUIS. — *Ann. Physik*, 1879, **8**, 1 ; *Wied. Ann.*, 1883, **19**, 21.
30. A. S. COOLIDGE. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 1795.
31. J. L. CULBERSTON et L. L. WINTER. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 308.
32. J. CROUET. — *Peint. Pigm. Vernis*, 1944, **20**, 162-164.
33. J. M. DALLAVALLE. — *Micromeritics, the technology of fines particles*. N. Y. Chicago, Pitman Publ. Corp., 1943.
34. E. DARMOIS et Mlle G. SUTRA. — *C. R.*, 20 mai 1946, **222**, 1286-1288.
35. E. DARMOIS. — *Journ. Phys.*, 1941, **2**, 2.
- 35 bis. E. DARMOIS. — *Thermodynamique*, Paris, 1946.
36. E. DARMOIS. — *L'État liquide de la matière*, éd. Albin Michel, Paris, 163 et s.
37. CAROLL C. DAVIS. — *The Chemistry and Technology of Rubber*. Reinhold Publishing Corp., New-York, 1937.
38. RAYMOND DEFAY, voir 52. — *Etude thermodynamique de la tension superficielle*. Gauthier-Villards, 1934.
39. B. E. DENT. — *Phil. Mag.*, 1929, [7], **8**, 530.
40. H. DEVAUX, P. WOOG, M. ABRIBAT, A. DOGNON et R. LECOMTE DU NOÛY. — Sur les phénomènes de mouillabilité et les applications de ces phénomènes. *Act. Sci. et Ind.*, n° 932, 1942.
41. YVES DOUCET. — *Journ. Phys.*, mars 1943, n° 3, **4**, 41-56.
42. A. DUNSTAN, F. B. THOLE et F. G. REMFRY. — *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1924, **43**, 633.
43. A. DUSTAN, F. B. THOLE et REMFRY. — *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1924, **43**, 197.
44. P. H. EMMETT. — Gas adsorption methods, for measuring surface area of adsorbents. *Ind. Eng. Chem.*, juillet 1945, 639-644.
45. ERCOLINI. — *Nuovo Cimenti*, février 1899 [4], vol. **9**.
46. J. ESCHENBACH, W. PETERSEN et J. PÖPPERLE. — *Metall. u. Erz.*, 1935, **32**, 91-118.
47. WARREN, W. EWING. — *Ind. Eng. Chem.*, 1931, **23**, 427-429.
48. WARREN, W. EWING. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1317.
49. D. T. EWING et GEORGE T. BAUER. — *Jour. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1548-1553.
- 49 bis. G. I. FINCH. — *La diffraction des électrons et la structure des surfaces*, Chaire Francqui, Université Libre de Bruxelles, 1937-1938, éd. E. D. K. Maison Desoer, Liège.
50. G. G. FITZGERALD. *Nature*, 1894, **49**, 293-316.
51. FOWLER et GUGGENHEIM, 1939, cité par KEMBALL et RIDEAL, 75.
52. HERBERT FREUNDLICH. — *Colloid and Capillarity Chemistry*. Traduit de la 3^e édition par H. STAFFORD HATFIELD. Methuen and Co Ltd, London, 817.
53. FREYSSINET. — *Une révolution dans les techniques du béton*. Paris, 1936.
54. H. GAUDECHON. — *C. R.*, 1913, **157**, 209.
55. HANS GERET. — Publication du Laboratoire fédéral d'essai de matériaux annexé à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich. Juillet 1931.

56. GOLDMANN et POLANYI. — *Z. Phys. Chem.*, 1928, **132**, 321.
57. GORE. — *Birm. Phil. Soc. Proc.*, 1893, **9**, 1 ; *Phil. Mag.*, 1894, **37**, 306.
58. L. G. GURVICH. — *Journ. russ. Phys. Chem. Soc.*, 1915, **47**, 805, partiellement reproduit par : *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1917, **39**, 1893. *KOLL. Zeitschr.*, 1923, **32**, 80 ; 1926, **38**, 247.
59. W. D. HARKINS. — *Proc. Nat. Ac. Sci.*, février 1920, **6**.
60. W. D. HARKINS. — *Proc. Nat. Ac. Sci.*, 1919, **5**, 562.
61. W. D. HARKINS et G. JURA. — The surfaces of solids and liquids and the films that form upon them, dans *Colloid Chemistry, theoretical and applied*. J. Alexander. Reinhold Publ. Corp., 1946.
- 61 bis. W. D. HARKINS. — Surface films on solids and liquids. *Colloid Chemistry*... J. Alexander.
62. W. D. HARKINS. — *Journ. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 268.
63. W. D. HARKINS et R. DAHLSTROM. — *Ind. Eng. Chem.*, 1930, **22**, 897.
64. W. D. HARKINS et G. E. BOYD. — The binding energy between a crystalline solid and a liquid. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, mai 1942, **64**, 1195.
65. W. D. HARKINS et G. JURA. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1366.
66. E. HAWORTH et D. H. ANDREWS. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 2998.
67. H. HERBST. *Kolloid Z.*, 1935, **71**, 282-290.
68. HOCK et ses élèves. — *Kautschuk*, 1927, **3**, 207 ; *Z. Elektrochem.*, 1928, **34**, 662-664.
BOSTRÖM. — *Kolloid Chem. Beihefte*, 1928, **26**, 439 ; *Rubber Chem. Tech.*, 1929, **2**, 259.
HARTNER. — *Kolloid Chem. Beihefte*, 1929, **30**, 83 ; *Rubber Chem. Tech.*, 1930, **3**, 215.
69. Miss I. F. HOMFRAY. — *Z. Phys. Chem.*, 1910, **74**, 129.
70. B. ILLIIN, A. V. KISELEV. — *Journ. Phys. Chem. USSR.*, 1939, **13**, 660-674.
71. B. ILLIIN, A. A. LEONTIEW, S. W. BRAGIN. — *Phil. Mag.*, 1937, **23**, 294-301.
72. H. JANERT. — *Z. Pfl. ernähr. Düngung. Bodenk.*, A, 1931, **19**, 281.
- 72 bis. E. JOUMIER et J. PERRIER. — *C. R.*, n° 17, **227**, 839-841.
73. K. G. JUNK. — *Pogg. Ann.*, 1865, **125**, 292.
74. Lord KELVIN. — *Phil. Mag.*, 1859, **17**, 61.
75. C. KEMBALL et E. K. RIDEAL. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1946, **187**.
76. KRCZIL. — *Kolloid Z.*, 1932, **58**, 183 ; *id.*, 1932, **59**, 44.
77. LAGERGREN. — *Kgl. Vetenskaps Akad. Stockolm.*, 1898, **24 B**.
78. A. B. LAMB et A. S. COOLIDGE. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1920, **42**, 1146.
79. I. LANGMUIR. — *Phys. Rev.*, 1916 [2], **8**, 149 ; *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1916, **38**, 2221 ; 1917, **39**, 1848.
80. R. LECUIR. — *C. R.*, 1945, **220**, 318.
81. R. LECUIR. — *L'Ind. Céram.*, 1948, n° 384, 44.
82. F. LENEL. — *Zeits. Phys. Chem. (B)*, 1933, **23**, 379.
83. J. E. LENNARD-JONES et DEVONSHIRE. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **163 A**, 53 ; 1938, **165 A**, 1.
84. a) J. E. LENNARD-JONES et P. A. TAYLOR. — *Proc. Roy. Soc.*, 1925, **109**, 476.
b) J. E. LENNARD-JONES et B. E. DENT. — *Proc. Roy. Soc.*, 1928, **121 A**, 247.

85. J. LESLIE. — *Tillock's Phil. Mag.*, 1802, **14**, 201.
86. G. N. LEWIS et D. RANDALL. — *Thermodynamics*. New-York, 1923, 162.
87. C. E. LINEBARGER. — *Phys. Review*, juillet 1901, vol. **13**, n° 1.
88. S. G. LIPSETT, F. M. G. JOHNSON et O. MAASS. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **49** [2], 1940.
89. F. LONDON. — *Zeits. Phys. Chem.* (B), 1931, **11**, 246.
90. W. LUYKEN et E. BIERBRAUER. — *Metal. u. Erz.*, 1929, **26**, 197 ; *Mitt. Kaiser Wilhem Inst. Eisenforschg.* Dusseldorf, 1929, **11**, 37.
91. Mc BAIN et BRITTON. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 2198.
92. E. Mac MILLEN. — *Ind. Eng. Chem.*, 1929, **21**, 1937.
93. R. MACY. — *Jour. Phys. Chem.*, 1931, **36**, 1397.
94. T. MARTINI. — *Atti de R. Inst. Veneto*, 1897, **8**, 502 ; 1898, **9**, 927 ; 1900, **59**, partie II, 615-650.
95. J. MATTIELLO. — *Protective and Decorative Coatings*. New-York, John Wiley and Sons inc., 2^e éd., 1946, vol. **4**, 23, chap. 1^{er}.
A. O. ALLEN, A. KNOLL, L. W. RYAN et C. MURRAY. — *Theoretical and practical aspects of Wetting*
96. MEISSNER. — *Ann. Physik Chem.*, 1886, **29**, 114.
97. MELSERS. — *Mémoires de l'Acad. Belgique*, 1873, **23** ; *Ann. Chim. Phys.*, 1874 [5], **3**, 522.
98. Félix MICHAUD. — *Journ. de Chim. Phys.*, 1939, **36**, 23-35.
- 98 bis. R. MORLOCK. — a) *Thèse Marseille*, 1946 ; b) La notion de champ de forces superficielles et quelques-unes de ses applications. *Peint. Pig. Vernis*, juin 1948, vol. **24**, n° 6.
99. P. B. MÜLLER. — *Helv. Chem. Acta*, 1943, **26**, 1945.
100. NUTTING. — *J. Phys. Chem.*, 1927, **31**, 531.
101. OBRIMOFF. — *Proc. Roy. Soc.*, 1930, A **127**, 290.
102. S. PAKOV et V. KARGIN. — *Acta physicochim. URSS.*, 1937, **7**, 667.
103. G. J. PARKS. — *Philosophical Mag. and Journal of Sc.*, juil.-déc. 1902, [6], vol. **4**, 240-253.
104. W. A. PATRICK et C. E. GREIDER. — *Journ. Phys. Chem.*, 1925, **29**, 1031.
105. W. A. PATRICK et F. V. GRIMM. — *Journ. Amer. chem. Soc.*, 1921, **43**, 2144.
106. T. PATRYN et S. PILAT. — *Caoutchouc and Rubber, USSR*, 1940, n° 10, 14-16.
107. H. E. PATTEN. — Heat transference in Soils. *U. S. Bur. Chem. and Soils Bull.*, 1909, n° 59.
108. LINUS PAULING. — *The Nature of the Chemical bond and the structure of molecules and crystals*. Cornell University Press. London, Humphrey Milford ; Oxford Univ. Press, 1948, 343.
109. J. PERRIN. — *J. de Chim. Phys.*, 1923, **20**, 508.
110. MAURICE PESEZ et René BERRET. — Méthode de mesure de la chaleur de mouillage des charbons décolorants. *Chim. et Ind.*, juill. 1947, vol. **58**, n° 1.
111. POLANYI. — *Z. Physik*, 1921, **7**, 323.
112. POLANYI. — *Vorh. deut. Physik Ges.*, 1914, **16**, 1012.
113. M. POLANYI et F. LONDON. — *Naturew.*, 1930, **18**, 1099.
114. M. C. S. POUILLET. — *Ann. de Chim. et Phys.*, 1822 [2], **20**, 141.
115. T. D. POZDNYAKOVA. — *Sci. Rept. Leningrad State Univ.*, 1936, **2**, n° 2, 103-120.

116. R. I. RAZOUK. — *J. Phys. Chem.*, fév. 1941, **45**, n° 2.
117. R. I. RAZOUK. — *J. Phys. Chem.*, 1941, **45**, 179-189, 190-194.
118. P. REHBINDER. — *Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 295-305.
119. P. REHBINDER et Fr. L. KRAJUSCHKINA. — *Zeitschr. Phys. Chem.*, 1929, A **142**, 282.
120. P. REHBINDER et M. LIFETZ et M. RIMSKAJA. — *Koll. Z.*, 1934, **66**, n° 1, 40-50.
121. L. B. RICHARDSON. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1917, **39**, 1828.
122. R. RUYSEN. — *J. Pharm. Belg.*, 1943, **2**, 84.
123. L. W. RYAN, W. D. HARKINS et D. M. GANS. — *Ind. Eng. Chem.*, 1932, **24**, 1288.
124. S. SCHRANZ. — *Metall. u. Erz.*, 1914, **11**, 462.
125. G. SCHWALBE. — *Ann. Physik*, 1905, **16**, 32.
126. F. SEITZ. — *The Modern theory of solids*. McGraw-Hill Book Co inc., 1940.
127. W. R. SMITH, F. S. THORNHILL et R. I. BRAY. — *Ind. Eng. Chem.*, oct. 1941, **33**, 1303.
128. STEELE. — *Physics*, 1931, **1**, 101.
129. D. R. STULL. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 2726.
130. H. L. SULMAN. — *Bull. Inst. Min. Met. London*, 1919, 182 ; *Trans. Inst. Min. Met. London*, 1920, **29**, 24.
131. Mlle G. SUTRA et E. DARMOIS. — *C. R.*, 12 janvier 1948, **226**, 177-179.
132. W. SWIETOSLAWSKI. — *Microcalorimetry*. Reinhold Publishing Corp. New-York, 1946.
133. W. TARASOFF. — *Phys. Zeitschr.*, 1924, **25**, 369.
134. TATE. — *Phil. Mag.*, 1860 [4], **20**, 508.
135. A. TIAN. — a) *C. R.*, 1922, **174**, 1453 ; b) *Journ. Chim. Phys.*, 1923, **20**, 132-166 ; c) *Journ. Chim. Phys.*, 1933, **30**, 665 ; d) *Ann. Fac. Sci. Marseille*, 1933 [2], **5**.
136. A. TITOFF. — *Z. Phys. Chem*, 1910, **74**, 641.
137. Jacques TONNELAT. — Etude et Construction d'un microcalorimètre. Application au rendement de la photosynthèse. *Thèse Paris*, 1946.
138. J. J. TRILLAT. — *Thèse Paris*, 1929.
139. J. J. TRILLAT et MOTZ. — *Ann. de Phys.*, 4 oct. 1935, 281-304.
140. WELLINGER. — *C. R.*, 1932, 1015.
142. H. A. WADSWORTH. — *Soil Science*, 1938, **45**, 251-262.
143. H. A. WADSWORTH. — *Soil Science*, 1939, **47**, 385-390 et 473-478.
144. LOUIS WEIL. — *C. R.*, 5 juillet 1948, **227**, n° 1, 48.
145. VON WEIMARN. — *Journ. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1908, [40], **11** (en russe).
146. J. WEISS. — Theory of filler reinforcement in rubber. *Transactions* (Institution rubber Industry), juin 1942, vol. **18**, n° 1.
147. A. WEUSTENFELD. — *Dissertation*. Freiberg, 1920.
148. B. WHIPP. — *Phil. Mag.*, 1934, **18**, 745-759.
149. WIEDMANN et LÜDEKING. — *Wied. Ann.*, 1885, **25**, 145.
150. P. J. WILKINS. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1938, **164**, 496.
151. P. J. WILKINS. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1938, **164**.
152. A. M. WILLIAMS. — *Proc. Roy. Soc. (Edinburgh)*, 1916, **37**, 16 ; 1918, **39**, 48-52.
153. WILLY WILDI. — *Diss.*, E. T. H., 1929.
155. Z. W. WOLKOWA. — *Acta Phys. Chem. URSS*. (russe), 1934, **1**, 247 ; 1935, **1**, 3113.
156. H. ZEISE. — *Z. Phys. Chem.*, 1928, A **136**, 385 ; 1928, A **138**, 289.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
SOMMAIRE	I
INTRODUCTION	2
PARTIE HISTORIQUE	4
Les premiers travaux	4
Contradiction des premiers résultats.	4
Divergences des résultats numériques	5
Tentatives d'explications du phénomène	6
Influence de la surface du solide	16
Applications de la mesure de la variation d'enthalpie d'immer- sion	17
ETUDE EXPÉRIMENTALE	23
Choix du type de microcalorimètre	23
Montage	24
Etude théorique du microcalorimètre	33
Etude expérimentale du microcalorimètre	38
Mesures	45
THÉORIE DE L'IMMERSION	49
Energie de surface	49
Théorie classique	52
Nouvelle conception.	58
CONCLUSION	67
Mouillage, angle de contact	67
Agrégation des solides pulvérulents.	68
Dégazage	68
Mouillage préférentiel	69
Mesure des surfaces.	69
Energétique de surface.	70
Champ d'application de la méthode.	70
BIBLIOGRAPHIE	71

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Procédés de mesure de surface
des solides pulvérulents.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 3 mai 1949.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
A. CHATELET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Vice-Président du Conseil de l'Université,
JULLIOT DE LA MORANDIÈRE.

